

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard MOUVIER

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA BROMATION DES OLÉ-
FINES PAR LA MÉTHODE DU CONCENTROSTAT.
INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA RÉAC-
TIVITÉ.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 mars 1964 devant la Commission d'examen.

MM. P. LAFFITTE,	<i>Président.</i>
A. KIRRMANN,	} <i>Examineurs.</i>
J. E. DUBOIS.	

LUISANT-CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

—
1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552215_0037

SÉRIE A, N° 4242
N° D'ORDRE : 5093

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard MOUVIER

1^{re} THÈSE — ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA BROMATION DES OLÉ-
FINES PAR LA MÉTHODE DU CONCENTROSTAT.
INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA RÉAC-
TIVITÉ.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 mars 1964 devant la Commission d'examen.

MM. P. LAFFITTE, *Président.*
A. KIRRMANN, } *Examineurs.*
J. E. DUBOIS. }

LUISANT-CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

—
1964

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.



G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée.	FELDMANN	T Biologie Végét. marine.
GRASSÉ	T Évolution des êtres organisés.	GUINIER	T Physique des Solides (Orsay).
PRÉVOST	T Chimie organique.	JOST	T Physiologie comparée.
WYART	T Minéral. et Cristall.	FORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
TEISSIER	T Zoologie.	SCHWARTZ	T Calcul diff. et Intégral.
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay).	CHOUARD	T Physiologie végétale.
AUGER	T Physique quantique et Relativité.	MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.).
MONNIER	T Physiologie Générale.	BRELOT	T Calcul diff. et Intégral.
PIVETEAU	T Paléontologie.	NORMANT	T Chimie organique.
ROCARD	T Physique (E.N.S.).	BENARD	T Chimie Minérale.
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	BUVAT	T Botanique (E.N.S.).
LAFFITTE	T Chimie générale.	DUGUÉ	T Statistiques Mathématiques.
FAVARD	T Géométrie supérieure.	SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
COULOMB	T Physique du Globe.	ULRICH	T Physiologie végétale appliq.
M ^{lle} COUSIN	T Biologie Animale (S.P.C.N.).	MARÉCHAL	T Optique théor. et appliquée.
CHRÉTIEN	T Chimie minérale.	KIRRMANN	T Théories Chimiques.
DRACH	T Zoologie.	CHADEFAUD	T Botanique.
KASTLER	T Physique (E.N.S.).	M ^{lle} Le BRETON	T Physiologie de la nutrition.
EPHROSSI	T Génétique.	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie.
RIVIÈRE	T Géologie (S.P.C.N.) et Sédimen. (Orsay).	DEVILLERS	T Anatomie et Histol. Comparée.
GAUTHERET	T Biologie Vég. (P.C.B.).	EHRESMANN	T Topologie Algébrique.
LUCAS R.	T Recherches Physiques.	FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.).
THOMAS A.	T Biologie cellulaire.	GLANGEAUD	T Géographie Phys. et Géol.
ARNUFL	T Optique appliquée.	GODEMENT	T Mathématiques (M.G.P.).
MORAND	T Physique Enseignement.	PISOT	T Techn. Mathém. de la Phys.
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.).	ROCH	T Géologie.
FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides.	SCHATZMANN	T Astrophysique.
PETIT	T Biologie maritime.	TERMIER	T Géologie générale.
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
GALLIEN	T Embryologie.	LENNUIER	T Physique (M.G.P.).
EICHORN	T Botanique.	RIZET	T Génétique (Orsay).
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (S.P.C.N.).	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie Physique.	M ^{me} TONNELAT	T Physique théorique.
THELLIER	T Physique du Globe.	DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.).
L'HÉRITIER	T Biologie Générale (Orsay).	SOUCHAY	T Chimie générale.
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay).	AIGRAIN	T Électrotechnique gén.
PONCIN	T Mécanique Générale.	BRUSSET	T Chimie systématique.
DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des Nombres.	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
QUELET	T Chimie Organique.	M ^{me} CHAIX	T Chimie biologique.
CAGNARD	T Géophysique appliquée.	M ^{me} HUREL-PY.	T Biologie végétale (P.C.B.).
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.	PIAUX	T Chimie (M.P.C.).
CUVILLIER	T Micropaléontologie.	BRUN	T Mécanique théorique des Fluides.
JUNG	T Géologie.	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay).
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.	M ^{me} DUBREIL	T Mathématique (Agrég.).
WIEMANN	T Chimie organique et struc.	M ^{me} LELONG	T Mathématiques II (E.N.S.).
JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.).
VASSY	T Physique de l'atmosphère.	COTTE	T Physique électricité.
DESTOUCHES	T Théories Physiques.	DUBOIS J. E.	T Chimie organique.
AMIEL	T Chimie générale.	LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.).
HOCART	T Minéralogie et Cristallographie.	MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay).
J.-P. MATHIEU	T Physique Optique.	OLMER	T Énergétique générale.
COUTEAUX	T Cytologie.	ROUAULT	T Électricité (Orsay).
MAY	T Zoologie (Orsay).	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
		BARCHEWITZ	T Chimie Physique.
		BROSSEL	T Physique atomique.
		BUSER	T Physiologie comparée.

CAMUS	T Physiol. Végétale (Orsay).	CAILLEUX	T Géologie (S.P.C.N.).
CASTAING	T Physique II. Thermodynamique (Orsay).	MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.).
CURIEN	T Minéral. et Cristallog.	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appliq. à la chimie Théorique et à la Phys. Nucléaire.
MOYSE	T Physiologie végét. (Orsay).	M ^{lle} FOURCROY	Biologie Végétale (S.P.C.N.).
NOIROT	T Évolution des Êtres Org.	M ^{me} CHOQUET-BRUHAT	T Mécan. Analytique et mécanique céleste.
PANNETIER	T Chimie générale.	M ^{lle} VEIL	T Physiologie Générale.
POSSOMPES	T Zoologie.	LWOFF	T Microbiologie.
PULLMANN	T Chimie quantique.	SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. et Expér.
TEILLAC	T Physique Nucl. et Radioactivité (Orsay).	LACOMBE	T Métallurg. des métaux Nucléaires (Orsay).
TONNELAT	T Biologie Physico-chim. (Orsay)	BROCHARD	T Physique (P.C.B.) (Orsay).
VILLE	T Économétrie.	CABANNES	T Mécanique générale.
WILLEMART	T Chimie (P.C.B.).	LESEUR	T Mathématiques I (Orsay).
DODE	T Chimie (Orsay).	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
FREYMANN	T Recherches Physiques.	CAIRE	Géographie phys. et Géologie Dynamique.
GUINCHET	T Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).	COMOLET	T Mécanique des fluides.
ROLLET	T Chimie minérale.	CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay).
M ^{lle} JOSIEN	T Chimie (S.P.C.N.).	DELLOUE	Physique de l'exosphère.
CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes.	GORENFLOT	Botanique II (Orsay).
ARNOULT	T Électronique (Orsay).	HOUILLOIN	Biologie animale (P.C.B.).
CHAPPELLE	T Physique I (Orsay).	JULLIEN J.	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
DELANGE	T Mathématiques I (Orsay).	MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay).
DENY	T Mathématiques Gén. (Orsay).	OLIVIER	Antropologie.
GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides.	NOZERAN	T Botanique II (Orsay).
LUCAS G.	T Géologie.	BLANC-LAPIERRE	T Physique (E.N.S.) (Orsay).
ALLARD	T Chimie Physique.	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay).
BERTHELOT	T Phys. des particules Fond. (Orsay).	KAHANE	T Mathématiques (Orsay).
BRICART	T Météor. et Phys. de l'Atmosphère.	SAMUEL	T Mathémat. (E.N.S.) féminines.
M ^{me} ALBE-FES-SARD	T Psychophysiologie.	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay).
FRIEDEL	T Physique des Solides (Orsay).	THIRY	T Mécanique céleste.
M. JULIA	T Études des Moléculaires complexes.	ABELES	Physique (S.P.C.N.).
LENDER	T Biologie Animale (S.P.C.N.) (Orsay).	AMAT	T Physique (P.C.B.).
MAGAT	T Physico-Chimie des radioéléments.	AUBOIN	T Géologie.
M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.	M ^{me} BENOIT-GUEUTAL	T Physique Nucl. et radioactivité (Orsay).
MONOD	T Chimie du métabolisme.	BOUGIS	Biologie marine (Villefranche/mer).
BENOIT	T Physiol. anim. (Orsay).	BRUHAT	T Mathématiques (M.P.C.).
DE POSSEL	T Analyse numérique.	BRUNN	T Géologie historique (Orsay).
CHARLOT	T Chimie analytique.	CHABBAL	T Physique (M.G.P.) (Orsay).
LEMEUR	T Écologie Vég. (Orsay).	DEHEUVELS	T Mathématique Propé.
GUÉRIN	T Chimie (M.P.C.) (Orsay).	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay).
CHATELET M.	T Chimie (P.C.B.).	FURON	T Géologie (S.P.C.N.).
JEAN	T Physique Nucléaire (Orsay).	M ^{me} GANS	T Génétique.
MATTLER	T Physique (S.P.C.N.).	GENEVES	Biologie végétale (P.C.B.).
BERGERARD	T Zoologie (Orsay).	GUILBERT	Physique (CUS Orléans).
BERTIN	T Électronique (Orsay).	HUPE	T Pétrographie.
BOUSSIÈRES	T Radiochimie.	HOLLANDE	T Biologie générale.
M ^{me} COUTURE	T Thermodynamique et Méc. Physique.	LIONS	T Analyse numérique.
ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe.	MAITTE	T Chimie (P.C.B.).
FRANC	T Biologie animale (P.C.B.).	MEYER	Physique propédeutique.
SCHNELL	Botanique tropicale.	NICOLAS	Géologie appliquée.
STOLKOWSKI	T Physiologie végétale.	PANIGEL	Biologie générale.
ACHER	T Chimie Biol.	RAVIER	Pétrographie.
BAUDOIN	Biologie animale (P.C.B.).	ROSEAU	T Mécanique théorique des Fluides.
BEAUMONT	Biologie animale (S.P.C.N.).	ROUBINE	T Électronique.
BLAMONT	T Géophysique ionosphère.	SILBER	T Chimie (P.C.B.).
BOURREAU	T Botanique.	UEBERSFELD	T Électronique.
CURIE D.	Physique (M.G.P.).	YVON	T Théories Physiques.
DURAND-DELGA	T Géologie.	HERVÉ	T Mathématiques.
FRÉON	T Chimie organique (Orsay).	NÉRON	T Mathémat. (M.P.C.) (Orsay).
HELLER	T Physiologie végétale.	M ^{me} PECKER-WIMEL	T Astrophysique.
TORTRAT	T Calcul des Probabilités.		

BALKANSKY	Physique (M.P.C.).	DARS	Géologie struc. et Géol. appliq.
LE CORRE	T Electricité.	CAMEFORT	T Botanique (agrégation).
DELCROIX	T Physique théorique (Orsay).	VICHNIEWSKY . .	T Mécanique industrielle.
GOURDIN	Phys. Théor. des Hautes- Energies (Orsay).	BLAQUIÈRE	Electronique (Orsay).
LEHMANN	T Phys. Exp. des Hautes-Ener- gies (Orsay).	ARNOUS	T Physique théorique.
NATAF	T Physique nucléaire et radio- activité (Orsay).	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans).
ECHALIER	Biologie animale (P.C.B.).	MALLIAVIN	T Mathématiques Propé. (Orsay).
BARRAUD	Physiologie cellulaire.	GAUDEMAR	Chimie Propéd.
LIORET	Physiologie végét. (Prsay).	PEREZ Y JORBA .	Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay).
		DAVID	T Chimie (Agrég. Orsay).
		BROUSSE	T Mécanique théorique.

Le Secrétaire général... R. POULLAIN.

A MA MÈRE

A MA FEMME

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Physique, de la Faculté des Sciences de Paris, sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur J. E. DUBOIS.

Je le prie de trouver ici l'expression de mon attachement et de ma gratitude. Je lui dois toute ma formation de chercheur. Les nombreux conseils qu'il m'a prodigués m'ont permis de mener à bien ce travail. Ses encouragements ont été profitables lors de la période de mise au point des méthodes de mesure.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur LAFFITTE et à Monsieur le Professeur KIRRMANN pour l'honneur qu'ils me font en s'intéressant aux résultats de mes recherches.

Enfin je suis heureux de remercier tous mes camarades du laboratoire pour leur sympathie et pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans un esprit d'équipe remarquable.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	3
--------------------	---

PREMIÈRE PARTIE.

Technique cinétique du concentrostat coulométrique.

CHAPITRE I. — <i>Principe de la méthode, appareillage et étude des paramètres non cinétiques</i>	8
A. Principe de la méthode de mesure	8
B. Le Concentrostat	9
C. Essais préliminaires	15
D. Mesure de la concentration en brome	18
CHAPITRE II. — <i>Mesure des constantes de vitesse et ordre de la réaction</i>	22
A. Mesure de la constante du premier ordre k_1	22
B. Exposé d'une cinétique type	24
C. Ordre de la réaction	29
D. Constantes du second ordre k_2 : intervalle, précision et reproductibilité des mesures	30

DEUXIÈME PARTIE.

Obtention d'oléfines très pures.

CHAPITRE III. — <i>Mise au point d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse préparatif</i>	34
A. Description	34
B. Utilisation	40
CHAPITRE IV. — <i>Conditions de purification des oléfines et pureté obtenue</i> ..	44

TROISIÈME PARTIE.

Réactivité des doubles liaisons éthyléniques.

CHAPITRE V. — <i>Résultats cinétiques</i>	49
I. Mesure des constantes de vitesse k_2 de l'éthylène et du propène	49
II. Mesure des constantes de vitesse k_2 de 29 autres oléfines aliphatiques	51
CHAPITRE VI. — <i>Relations entre la structure et la réactivité des oléfines aliphatiques</i>	55
A. Influence de la structure des oléfines sur la réactivité	55
B. Corrélation réactivité-structure par une équation du type Ingold-Taft	65
C. Conclusions sur l'intérêt et les limites des relations d'énergie libre, ainsi que sur les possibilités du Concentrostat	73
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	78
BIBLIOGRAPHIE	80

INTRODUCTION

Parmi les mécanismes fondamentaux des réactions de la chimie organique, la substitution, l'addition et l'élimination, seul celui de l'addition n'a pas fait l'objet de travaux cinétiques nombreux.

En effet les théories actuelles de l'addition sont basées davantage sur l'analyse des produits formés que sur l'étude des vitesses de réaction.

La raison de la rareté des données cinétiques systématiques relatives à l'addition est due aux difficultés techniques rencontrées dans les mesures de vitesse des additions rapides, soit électrophiles, soit radicalaires ⁽¹⁾.

Dans la littérature, on trouve néanmoins un grand nombre de vitesses de réaction relatives mesurées par rapport à un composé de référence. Les mesures sont faites par une « méthode compétitive » qui consiste à additionner le réactif sur un mélange de deux corps et à calculer le rapport des deux constantes de vitesse, grâce à l'analyse des produits obtenus. Outre les difficultés analytiques, nous verrons (p. 57) que la méthode compétitive semble modifier très sensiblement les rapports de vitesse.

La méthode compétitive a néanmoins été la méthode la plus utilisée pour étudier la réactivité des doubles liaisons éthyléniques, et en particulier l'addition du brome.

Dans la présente thèse, la réaction de bromation a été retenue. Mais nous avons cherché à déterminer, non des vitesses relatives, mais des vitesses

⁽¹⁾ Ainsi pour la solvolysé on peut estimer que 75 % des constantes de vitesse du second ordre mesurées $[1]$ sont inférieures à $1 \text{ l mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ et que 96 % sont inférieures à 100; la valeur maximale signalée est 10^4 . Pour les réactions d'élimination, il n'y a que 1 % de constantes supérieures à $100 \text{ l mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ (et 30 % supérieures à 1). Au contraire pour l'addition du brome nous avons eu à mesurer des constantes de vitesse comprises entre 30 et $3 \cdot 10^7 \text{ l mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$; dans des conditions différentes de température et de milieu réactionnel, on peut obtenir des valeurs de k de plusieurs centaines de millions.

absolues. Ceci n'a été possible que par la mise au point de moyens techniques originaux.

Il n'existe, en effet, aucune « méthode directe » permettant de mesurer des constantes de vitesse élevées d'addition du brome. Les méthodes citées dans la littérature utilisent toutes des procédés chimiques de dosage du brome pour suivre sa disparition. Leurs domaines d'application ne couvrent que les corps à faible réactivité : leur utilisation est délicate pour les constantes de vitesse supérieures à $10^3 \text{ l mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ et aucune constante supérieure à $4 \cdot 10^4$ n'a été mesurée [2] (2).

Bien entendu on peut éviter cette difficulté en étudiant des corps ayant des groupes attracteurs d'électrons qui diminuent la réactivité électrophile; on conserve ce substituant à effet retardateur, et on fait alors varier les autres substituants de la double liaison pour étudier leurs effets. Malheureusement, il faut admettre que cet effet retardateur demeure constant dans une série de composés, ce qui n'est valable qu'en toute première approximation.

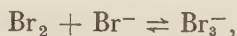
Nous avons cherché à étudier les effets de structure en nous basant uniquement sur *des résultats cinétiques absolus* obtenus sur des corps ne possédant que les groupes dont nous voulions connaître les effets : *dans ce mémoire, les composés éthyléniques étudiés sont uniquement des oléfines aliphatiques. Le solvant adopté est le méthanol additionné de bromure de sodium, c'est-à-dire le même milieu que celui utilisé par P. D. Bartlett et D. S. Tarbell [4] pour leur étude très fréquemment citée sur la bromation du trans-stilbène.*

Ces conditions expérimentales nous ont conduit à mesurer des constantes de vitesse élevées (jusqu'à $3 \cdot 10^7 \text{ l mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ à $+ 25^\circ \text{C}$) grâce à une méthode originale de mesure dont le principe est basé sur la mesure, en fonction du temps, de la quantité de brome analytique fournie par coulométrie pour que la faible concentration initiale $[\text{Br}_2]$ soit maintenue constante durant la bromation de l'oléfine.

Cette technique coulométrique, où le bromure à électrolyser est nécessairement présent dans la solution, permet de simplifier indirectement le délicat problème de la compétition des entités bromantes Br_2 et Br_3^- .

(2) Récemment, une technique de mesure « en déséquilibre » par un procédé potentiométrique a permis de suivre des cinétiques rapides de bromation en milieu aqueux [3], mais ce milieu semble limiter le domaine possible d'investigation aux oléfines aliphatiques les moins réactives.

On sait que même dans l'attaque par le brome moléculaire la réaction n'est pas simple du point de vue cinétique, car il se forme des ions Br^- dans le milieu en cours de réaction (obtention de composés d'addition méthoxybromés). Il existe donc nécessairement deux entités susceptibles de s'additionner sur la double liaison, Br_2 et Br_3^- , suivant l'équilibre



dont la constante est connue [5] :

$$K = [\text{Br}_3^-]/[\text{Br}_2] \cdot [\text{Br}^-].$$

Nous avons donc choisi d'étudier la bromation par le système $\text{Br}_2 + \text{Br}_3^-$ maintenu dans des proportions constantes au cours de la cinétique en fixant la concentration en bromure de sodium ⁽³⁾ dans le milieu réactionnel à 0,2 mole l^{-1} (dans ces conditions, on a 97 % de Br_3^- et 3 % de Br_2). Dans nos conditions expérimentales, les deux concentrations $[\text{Br}_2]$ et $[\text{Br}_3^-]$ restent constantes.

Différentes théories ont été proposées en ce qui concerne le mécanisme de l'addition des deux entités bromantes possibles, Br_2 et Br_3^- . Celle de P. D. Bartlett et D. S. Tarbell a été longtemps acceptée. Les études entreprises [7, 8] par la suite ont mis en évidence ses insuffisances, mais le problème n'a pas encore reçu de solution apparemment définitive.

P. D. Bartlett et D. S. Tarbell supposent que les deux entités Br_2 et Br_3^- s'additionnent sur l'oléfine avec des vitesses différentes, k_{Br_2} et $k_{\text{Br}_3^-}$, mais conduisent au même complexe intermédiaire. La vitesse globale k_g expérimentalement mesurée serait alors une fonction de la concentration $[\text{Br}^-]$:

$$k_g = \frac{k_{\text{Br}_2} + k_{\text{Br}_3^-} \cdot K \cdot [\text{Br}^-]}{1 + K \cdot [\text{Br}^-]}.$$

Cependant l'addition directe de Br_3^- semble très discutée [7, 8].

Des travaux antérieurs nous retiendrons seulement que la vitesse globale de réaction est du second ordre, dans nos conditions opératoires, (ce qui sera vérifié) et qu'elle peut s'écrire :

$$v = k_g[\text{Ol}] [\text{Br}_2].$$

⁽³⁾ Des études d'effets de sel ont été faites dans le laboratoire [6], ainsi que des variations de solvant, et on a pu constater que ces facteurs ont une grande influence.

Avec

$k_g = k_2$ (constante du second ordre),

[OI] = concentration en oléfine,

[Br₂] = concentration en brome analytique, c'est-à-dire soit sous la forme Br₂, soit sous la forme Br₃⁻.

Les relations linéaires d'énergie libre que nous avons obtenues montrent que la constante globale k_2 représente parfaitement la réactivité d'une oléfine et qu'il n'est donc pas nécessaire, dans les cas étudiés, de connaître les deux constantes k_{Br_2} et $k_{Br_3^-}$.

Du point de vue expérimental, la détermination de la réactivité des oléfines nous a amené à travailler sur des quantités très faibles pour lesquelles des critères de pureté très stricts sont nécessaires : pureté structurale et absence de produits d'oxydation. Pour la purification des composés éthyléniques, nous avons dû construire, à un moment où de telles installations n'étaient pas encore commercialisées, un appareil préparatif de chromatographie en phase gazeuse qui fera l'objet d'une description particulière.

Pour l'exposé des résultats, nous avons préféré répartir les données bibliographiques dans les différents chapitres spécialisés. L'ordre suivant de présentation des résultats a été adopté :

- les méthodes de mesure cinétique et de purification des oléfines ;
- les résultats expérimentaux ;
- leur analyse semi-quantitative ;
- leur exploitation sous forme de relations linéaires d'énergie libre.

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUE CINÉTIQUE
DU CONCENTROSTAT COULOMÉTRIQUE

La première version de l'appareil de mesure a été mise au point dans le laboratoire par J. E. Dubois et W. Walisch [9 à 11]. Les premières études entreprises ont permis de montrer qu'un faible domaine de réactivités était couvert (50 à $5 \cdot 10^4$ l mole⁻¹ mn⁻¹). Nous avons donc été amenés à modifier l'appareil et la méthode de mesures pour augmenter la précision et pour couvrir une gamme plus étendue (jusqu'à 10^8 l mole⁻¹ mn⁻¹) permettant l'étude de toutes les oléfines aliphatiques [12].

Nous distinguerons dans l'exposé de la technique cinétique, d'une part son principe et la description de l'appareillage et des essais préliminaires (chapitre I); d'autre part la mesure cinétique proprement dite et la détermination de l'ordre de la réaction (chapitre II).

CHAPITRE I

PRINCIPE DE LA MÉTHODE, APPAREILLAGE ET ÉTUDE DES PARAMÈTRES NON CINÉTIQUES

A. Principe de la méthode de mesure.

On sait qu'à une réaction du second ordre correspond un pseudo-premier ordre si la concentration de l'un des réactifs est maintenue constante. Dans la plupart des méthodes cinétiques basées sur ce principe, on s'arrange pour que l'un des réactifs soit en grand excès par rapport à l'autre, ce qui permet de considérer sa concentration comme « pratiquement » constante.

En plus de l'erreur ainsi commise, souvent négligeable d'ailleurs, cet artifice ne permet pas de travailler avec des concentrations très faibles, puisque l'une d'elles doit être très supérieure à l'autre. On ne peut donc pas mesurer par cette méthode des constantes de vitesses élevées.

Dans notre méthode de mesure, où nous maintenons par voie physique la concentration en brome à *une valeur constante et faible*, nous avons fait appel à des moyens d'asservissement très stricts, ce qui a impliqué la construction d'appareils spéciaux que l'on peut appeler des « Concentrostats » [13, 14]. Dans le cas présent d'utilisation il s'agit d'un « Concentrostat coulométrique ».

L'équation générale de la réaction est :



La vitesse de réaction s'écrit :

$$v = k_2 [\text{Ol}] \cdot [\text{Br}_2]$$

avec les notations précédemment posées. Si la concentration en brome est maintenue constante,

$$v = k_1 [\text{OI}],$$

k_1 étant une constante de vitesse de pseudo-premier ordre.

$$k_2 = k_1 / [\text{Br}_2]_{\text{cte}}.$$

Cette méthode permet ainsi de suivre une réaction ayant un vrai pseudo-premier ordre et de mesurer des constantes k_2 élevées puisque la vitesse de réaction v devient petite lorsque les deux réactifs sont présents à des concentrations suffisamment faibles.

La détermination de la constante k_2 se ramène donc à mesurer successivement la constante k_1 et la concentration $[\text{Br}_2]$ avec une précision aussi bonne que possible.

B. Le Concentrostat.

Il comprend la cellule de réaction et l'appareillage électronique constituant le « Concentrostat coulométrique » proprement dit.

I. LA CELLULE DE RÉACTION.

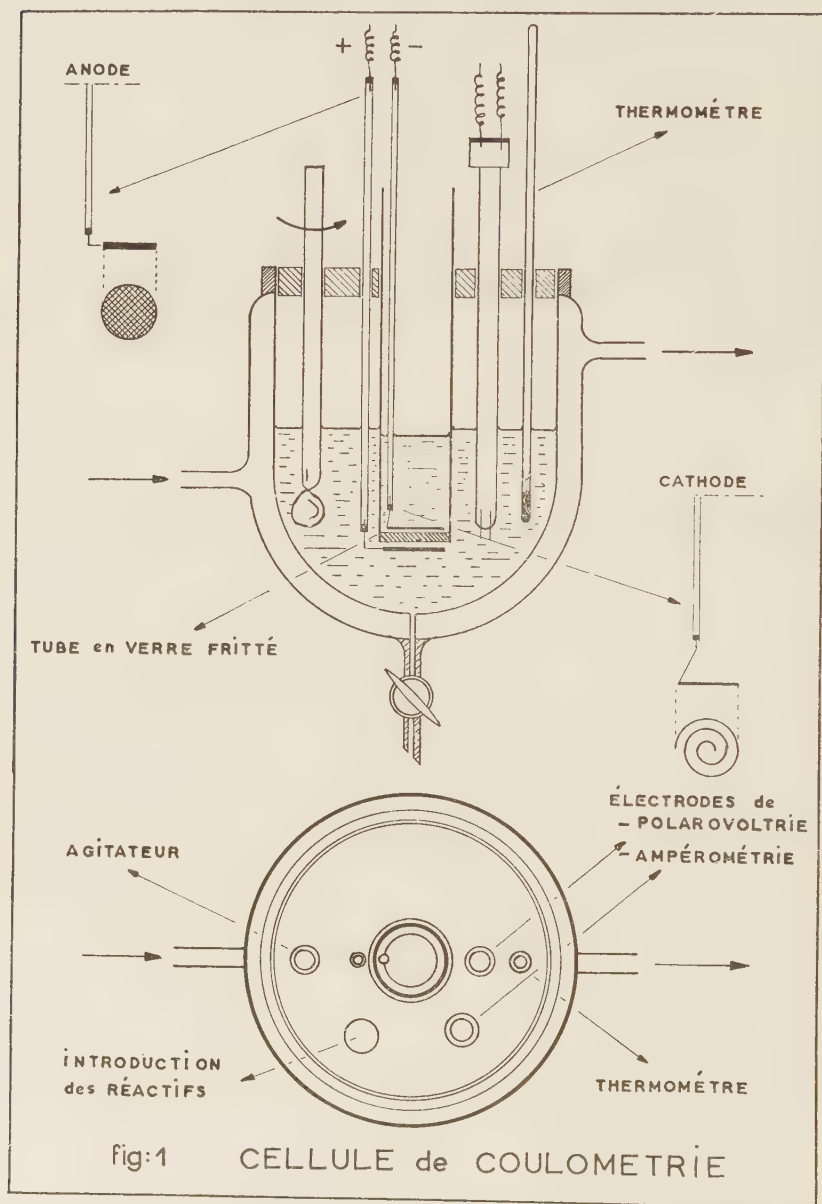
La cellule de réaction, d'une contenance de 150 cm³ environ, est constituée par une enveloppe de verre à doubles parois (fig. 1) entre lesquelles circule un liquide maintenu à température constante à l'aide d'un thermostat. Un robinet permet une vidange rapide. Elle est enveloppée de matière calorifuge et d'un papier noir, afin d'éviter toutes réactions photochimiques parasites.

Elle est fermée à sa partie supérieure par un couvercle en bakélite au travers duquel passent un agitateur, un thermomètre, les électrodes de polarovolttrie et d'ampérométrie, l'anode de coulométrie et un tube de verre contenant la cathode de coulométrie.

a) L'agitation. — L'agitateur de verre est entraîné par un moteur électrique tournant à 2 700 tours/mn. L'accouplement est fait avec un mandrin pour éviter tout palier qui ralentirait la vitesse. La forme de l'agitateur a fait l'objet d'une étude particulière pour obtenir un mélange extrêmement rapide des réactifs sans tourbillons ni bulles d'air.

b) Le thermomètre. — Un thermomètre gradué en centièmes ou en dixièmes de degré permet de contrôler la température de la solution qui reste constante à $\pm 0,02$ °C pour un domaine de mesure compris entre + 25 et - 25 °C.

c) *Les électrodes de coulométrie.* — L'anode et la cathode de coulométrie sont en platine et ont la forme schématisée sur la figure 1.



Elles sont reliées au coulomètre et produisent le brome par électrolyse de bromure de sodium.

Afin d'éviter la diffusion dans le mélange réactionnel des produits formés à la cathode, on place celle-ci dans un tube de verre (diamètre 2 cm) obturé par un disque de verre fritté. La partie immergée du tube doit être relativement faible, pour offrir le minimum de résistance à l'agitation.

d) *Les électrodes de polarovolttrie.* — Elles sont constituées par deux fils de platine (diamètre = 0,5 mm; longueur 20 mm) et sont placées dans le circuit polarovoltrique. Elles détectent la concentration en brome et commandent son asservissement.

e) *Les électrodes d'ampérométrie.* — Elles sont identiques aux précédentes. Elles contrôlent la concentration en brome au cours de la cinétique et permettent ensuite son dosage.

L'agitation et la disposition de ces différents éléments dans la cellule sont des facteurs très importants pour obtenir une solution homogène et une réponse rapide du système d'asservissement.

II. LE CONCENTROSTAT COULOMÉTRIQUE.

Il assure une double fonction :

— L'asservissement de la concentration en brome : cet asservissement implique une introduction contrôlée de brome afin de compenser sa disparition lors de la réaction avec l'oléfine. Par cette méthode on substitue à la mesure de la disparition de l'oléfine celle de l'introduction concomitante du brome dans le milieu, cette dernière étant effectuée à l'aide d'une électrolyse à intensité constante du bromure de sodium présent dans la solution.

— La mesure continue de sa production au cours de la réaction, ce qui permet le calcul de la constante de pseudo-premier ordre.

Le Concentrostat est constitué de quatre éléments reliés entre eux suivant un montage schématisé sur la figure 2 : le polarovoltmètre, le coulomètre, le système d'asservissement et le chronomètre.

a) *Le polarovoltmètre.* — Il est relié, d'une part à la cellule de réaction par les électrodes de polarovolttrie et, d'autre part, au système d'asservissement.

Les variations du potentiel aux électrodes par rapport à un potentiel fixé à l'avance sont traduites par une déviation d d'un millivoltmètre. Si on trace la courbe représentant d en fonction de la concentration en brome dans la cellule, on obtient la courbe de la figure 3 appelée « courbe caractéristique ». C'est une courbe en S qui varie brutalement dans un domaine de concentrations comprises

entre C_1 et C_2 et qui présente un point d'inflexion pour C_3 . Ce point est situé dans la zone de plus grande sensibilité du système détecteur.

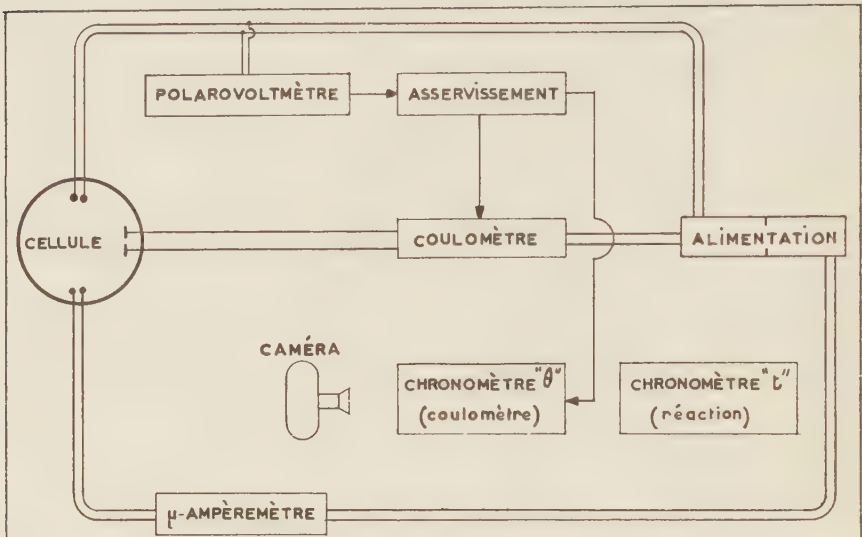


fig.2: SCHÉMA de PRINCÍPE du CONCENTROSTAT COULOMÉTRIQUE

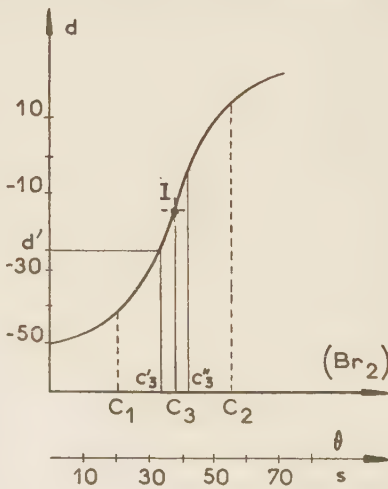


fig.3: COURBE CARACTÉRISTIQUE

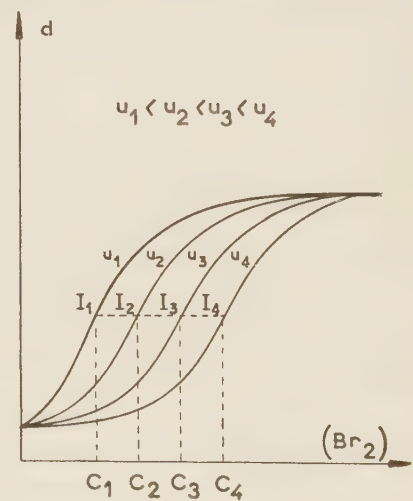


fig. 4: RÉSEAU de CARACTÉRISTIQUES

Supposons que nous ayons réglé l'automatisme (voir § c) sur la valeur d' correspondant à la concentration C'_3 , légèrement inférieure à C_3 , et que nous ayons établi la concentration C_3 dans la solution (en court-circuitant temporairement l'automatisme). En présence d'oléfine, la concentration en brome diminue; dès qu'elle atteint la valeur d' , le polarovoltmètre commande l'asservissement qui lui-même ferme le circuit de coulométrie [15, 16]. L'électrolyse produit du brome qui finit par se trouver à la concentration C''_3 ; le même système automatique coupe alors le circuit de coulométrie.

La différence :

$$\Delta[\text{Br}_2] = C''_3 - C'_3$$

est l'intervalle de concentrations entre lesquelles on maintient la concentration en brome. Nous indiquons (§ c) comment nous avons réussi à le rendre négligeable.

Pratiquement il est nécessaire de pouvoir jouer à volonté sur la valeur de la concentration, ainsi maintenue constante, pour se placer dans les conditions de travail les plus favorables, suivant la réactivité de l'oléfine étudiée. Nous avons résolu ce problème en faisant varier la tension appliquée aux électrodes de polarovolttrie. Pour les tensions $U_1, U_2, U_3 \dots$, on obtient le réseau de courbes caractéristiques de la figure 4. Chacune des courbes présente un point d'inflexion $I_1, I_2, I_3 \dots$ correspondant à des concentrations $C_1, C_2, C_3 \dots$ que l'on peut choisir comme valeur à maintenir constante.

Les tensions appliquées aux électrodes varient de 0,6 à 15 volts et l'éventail des concentrations $[\text{Br}_2]$ est compris entre 10^{-7} et 10^{-4} mole l^{-1} .

b) *Le coulomètre.* — C'est un générateur susceptible de fournir des courants stabilisés compris entre 500 μA et 250 mA à 0,1 % près.

Commandé par le système d'asservissement, il est relié à la cellule de réaction par les deux électrodes de coulométrie :

— à l'anode : $2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2e$;

— à la cathode il se produit de l'hydrogène, de la soude et du méthylate de sodium. Pour diminuer la résistance électrolytique (< 100 ohms), on met dans le compartiment cathodique une solution saturée de bromure de sodium dans le méthanol à laquelle on ajoute de l'acide bromhydrique (1 N) aqueux. Le verre fritté empêche toute diffusion vers l'autre partie de la cellule.

Pour maintenir constants les courants de coulométrie, nous avons rencontré certaines difficultés décrites ci-dessous (p. 15).

c) *Le système d'asservissement.* — Grâce aux signaux donnés par le polarovoltmètre, le système d'asservissement automatique, balance de Schmidt, commande la fermeture et l'ouverture du circuit de coulométrie.

La régulation « en tout ou rien », telle que nous l'avons décrite ci-dessus, serait en réalité très imparfaite. L'inertie du système provoquerait, en effet, des sauts de concentration de grande amplitude. Afin de les réduire, le système d'asservissement règle le débit du courant par brèves impulsions successives d'une durée de 0,06 à 0,08 secondes.

Si l'inertie du système est suffisamment faible, l'automatisme coupe le courant de coulométrie après le passage d'une seule impulsion, et il n'en passera pas une autre si l'oléfine présente n'a pas consommé assez de brome entre temps.

Outre l'importance de l'agitation et de la géométrie de la cellule pour réduire cette inertie, on doit tenir compte de l'état de surface des électrodes de polarovoltre.

En choisissant un courant de coulométrie faible (1 à 60 mA en général), on obtient des variations instantanées négligeables de la concentration en brome, par exemple : $\pm 2\%$ à 10^{-7} mole l^{-1} ; $\pm 1\%$ à $5 \cdot 10^{-7}$; $\pm 0,5\%$ à 10^{-6} et $\pm 0,25\%$ pour $[Br_2] > 10^{-5}$ mole l^{-1} .

L'utilisation de courants aussi faibles permet de travailler avec une quantité d'oléfine très faible. Selon la nature des oléfines, on est amené à prendre des échantillons compris entre 3 mg et 2 μg .

Le montage ampérométrique (p. 19) permet de vérifier que la concentration $[Br_2]$ moyenne reste constante au cours d'une cinétique.

d) *Le chronomètre électronique.* — Au cours de la cinétique, la disparition du brome consommé par l'oléfine est suivie par la mesure de la quantité d'électricité nécessaire pour le produire. A intensité constante cette quantité est proportionnelle au temps d'électrolyse θ .

La mesure de θ est faite avec un chronomètre qui compte la somme θ des temps partiels d'électrolyse $\Delta\theta$ des impulsions de courant successives.

Deux problèmes se sont posés, lorsque nous avons voulu augmenter la précision de l'appareil primitif.

— Les chronomètres à commande électromagnétique ont une certaine inertie mécanique. Ils ne s'enclenchent qu'après un temps mort et ne se déclenchent qu'après un autre temps mort. Il n'y a pas compensation exacte, ce qui entraîne une erreur $\Delta\theta_1$ sur la mesure de chaque temps $\Delta\theta$. Un étalonnage précis nous a donné $\Delta\theta_1 = 0,006$ s au minimum. Cette erreur est négligeable dans une mesure coulométrique continue, mais dans notre cas l'erreur relative sur le temps $\Delta\theta$ est importante :

$$\Delta\theta_1/\Delta\theta = 10 \text{ \%}.$$

Pour l'éliminer totalement, nous utilisons un chronomètre électronique Rochar type A 477 (ou A 1197) qui a de plus l'avantage de fournir θ à 0,001 s près.

— L'automatisme commande un relai-double-inverseur dont l'un des contacts ferme le circuit d'électrolyse et l'autre le circuit chronométrique. Ces deux contacts doivent évidemment se fermer simultanément. La différence des temps de fermeture des deux contacts des relais ACRM, type BR 2-8, de haute performance est inférieure à 60-80 μ s, ce qui peut être négligé.

C. Essais préliminaires.

L'étalonnage d'un Concentrostat nous a contraint à nous assurer des paramètres suivants.

a) Constance des courants de coulométrie. — Le coulomètre peut fonctionner de deux façons différentes. Il peut d'une part débiter continûment un courant que nous avons voulu stable à $\pm 0,1$ % dans toute la gamme 0,5 à 250 mA. Le courant n'est coupé que quelques fois en fin de dosage pour approcher le point d'équivalence (lors du dosage de la concentration en brome).

D'autre part au cours d'une cinétique, le coulomètre fournit de brèves impulsions de courant (0,06 à 0,08 s) séparées par des intervalles de 0,20 à 0,40 s. Le coulomètre fonctionne par impulsions.

En améliorant l'alimentation du coulomètre et la stabilité thermique de certains de ses éléments, nous avons obtenu en marche continue des courants stables de 0,5-1-1,8-3-8-15-30-60-100-150-200 et 250 mA.

Pour les forts courants un étalonnage hebdomadaire suffit, alors que les courants faibles ($< 8 \text{ mA}$) nécessitent des vérifications plus fréquentes.

En marche par impulsions le problème est plus délicat. Dans la version originale du Concentrostat, à chaque fermeture du circuit de coulométrie, le courant ne s'établissait pas immédiatement à sa bonne valeur. On observait à l'oscilloscope cathodique un courant représenté sur la figure 5. Nous avons mesuré l'effet de crête par dosage arsénimétrique (voir § *b*, étalonnage) en faisant passer le courant de coulométrie, soit en continu (temps θ), soit par impulsions (temps θ').

On peut ainsi définir un courant i'_c tel que $i'_c \cdot \theta' = i_c \cdot \theta$ (même quantité d'électricité) et qui représente le « courant moyen en fonctionnement par impulsions ».

Le rapport $R = i'_c/i_c = \theta/\theta'$ variait de 1,07 (pour 250) à 1,46 (pour 15 mA).

Ce phénomène est gênant car le calcul de la constante k_1 (voir ch. II) suppose que le courant de coulométrie reste constant, sans qu'il soit d'ailleurs nécessaire de connaître sa valeur. Les impulsions de courant n'ayant pas une durée rigoureusement constante, le courant i'_c correspondant à chacune d'elle n'est pas constant. Les variations de i'_c sont faibles mais difficiles à évaluer. Elles sont certainement négligeables ($< 0,1 \%$) si i'_c et i_c diffèrent de moins de 3 %. Nous sommes arrivés à ce résultat en modifiant le circuit coulométrique. Le rapport R est alors compris entre 1,003 (pour 250 mA) et 1,03 (pour 15 mA).

b) Rendement coulométrique de l'installation. — Le montage doit donner une transformation quantitative entre la quantité d'électricité passant dans le circuit de coulométrie et la quantité de brome produite dans la cellule, sans électrolyse parasite.

Par la méthode de R. J. Myers et E. H. Swift [17] nous avons dosé une quantité connue d'acide arsénieux et trouvé par coulométrie un rendement moyen de $100 \pm 0,2 \%$, sur 20 essais, en faisant varier la quantité à doser et le courant i_c .

c) Constance de la température dans la cellule. — Avec les thermostats utilisés, les variations de température dans la cellule sont inférieures à $\pm 0,02^\circ$ tant qu'il ne passe pas de courant de coulométrie supérieur à 60 mA, c'est-à-dire pour la quasi totalité des essais cinétiques effectués.

Pour pouvoir utiliser des courants supérieurs, nous avons fabriqué une cellule de réaction en cuivre argenté, puis doré, afin d'avoir des échanges de températures meilleurs qu'avec le verre.

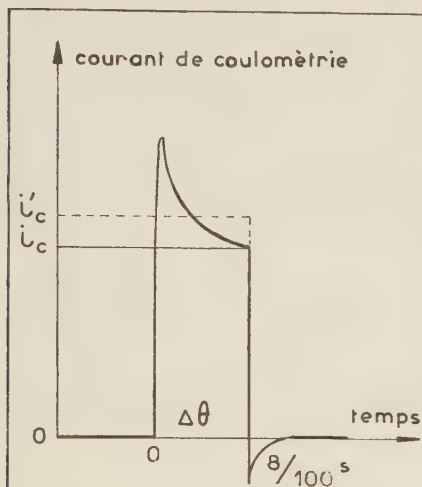


fig. 5: Courant de coulométrie en "marche par impulsions"

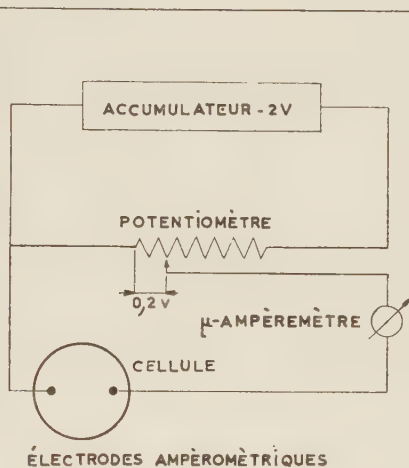


fig. 6: CIRCUIT AMPÈROMÉTRIQUE

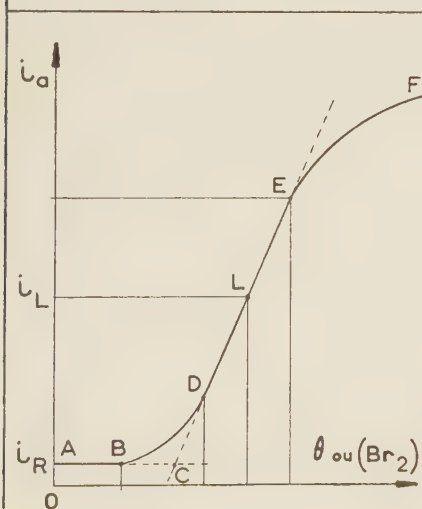


fig. 7: Courant d'ampèrométrie en fonction de (Br_2)

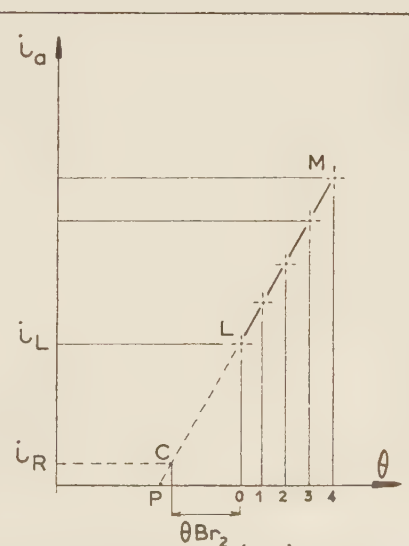


fig. 8: Dosage de (Br_2) par la méthode purement ampèrométrique

d) *Milieu réactionnel et purification.* — Pour tous les essais cinétiques décrits dans ce travail, le milieu réactionnel est du méthanol additionné de 0,2 mole l^{-1} de bromure de sodium.

Le bromure de sodium Prolabo R.P.p.a. est desséché à l'étuve à 120° pendant 24 heures et conservé dans un dessiccateur.

Le méthanol absolu Prolabo est débarrassé de ses impuretés susceptibles de se bromer par deux distillations successives sur le brome. Il doit être utilisé dans les 48 heures. La proportion d'eau présente, mesurée par la méthode de Karl Fischer, est toujours inférieure à 0,03 % en poids. Les tests indiqués par L. Velluz [18] sensibles à 0,001 % sont négatifs. Ils sont complétés à chaque essai cinétique par un test encore plus sensible : en électrolysant progressivement notre milieu réactionnel, la concentration en brome doit être décelable par ampérométrie (voir p. 19) dès qu'on a produit une quantité de brome équivalente à $3\text{--}5 \cdot 10^{-7}$ mole l^{-1} . De plus la concentration en brome que l'on veut garder constante doit rester stable en l'absence d'oléfine : le brome ne doit pas alors être consommé par des impuretés réductrices.

D. Mesure de la concentration en brome.

Pour augmenter la précision des mesures cinétiques, même pour les fortes concentrations en brome, nous avons dû abandonner la méthode qui consistait à estimer $[Br_2]$ par la mesure coulométrique de la quantité de brome nécessaire pour établir la concentration que l'on désire maintenir constante. En effet, quel que soit le soin pris pour préparer le solvant, on observe toujours une légère consommation de brome.

Nous utilisons l'une ou l'autre des deux méthodes de dosage suivantes :

- dosage arsénimétrique pour $5 \cdot 10^{-7} < [Br_2] < 10^{-4}$ mole l^{-1}
- dosage purement ampérométrique pour

$$10^{-7} < [Br_2] < 7 \cdot 10^{-7} \text{ mole } l^{-1}$$

et nous avons vérifié qu'elles donnent le même résultat dans leur domaine commun.

I. MÉTHODE DE DOSAGE ARSÉNIMÉTRIQUE.

C'est une méthode de dosage en retour qui consiste à ajouter, à la fin de la cinétique, une quantité connue d'acide arsénieux en

excès par rapport à la quantité de brome présente. L'excès est dosé par coulométrie à intensité constante (i_c) en déterminant le point d'équivalence par ampérométrie, suivant la méthode de R. J. Myers et E. H. Swift [17]. La solution d'acide arsénieux est ensuite étalonnée dans la même cellule.

La quantité de brome présente dans notre mélange réactionnel (volume v) est connue par différence entre les deux temps de coulométrie θ_1 et θ_2 correspondants au dosage en retour et à l'étalonnage :

$$[\text{Br}_2] \text{ (mole l}^{-1}\text{)} = \frac{i_c \text{ (mA)} \cdot (\theta_2 - \theta_1) \text{ (s)}}{1,93 \cdot 10^5 \cdot v \text{ (cm}^3\text{)}}.$$

Pour pouvoir estimer des concentrations très faibles, nous avons dû améliorer la méthode de R. J. Myers et E. H. Swift et mesurer des quantités d'arsenic encore plus faibles : 3,8 μg de As^{3+} au minimum au lieu de 30 μg . Le tableau ci-dessous donne, à titre indicatif, quelques valeurs :

$\mu\text{g}(\text{As}^{3+}) \dots\dots$	3,80	11,85	22,46	35,22	118,16	222,29
$i_c \text{ (mA)} \dots\dots$	1,288	1,020	1,024	1,013	1,800	3,131
$\theta_1 \text{ (s)} \dots\dots\dots$	39,20	161,00	171,00	71,35	22,00	64,40
$\theta_2 \dots\dots\dots$	46,80	191,60	227,50	160,95	181,15	247,35
$10^5 \cdot [\text{Br}_2] \dots\dots$	0,050 7	0,162	0,300	0,470	1,484	2,968

II. MÉTHODE DE DOSAGE PUREMENT AMPÉROMÉTRIQUE.

Cette méthode originale a été mise au point pour mesurer des concentrations très faibles pour lesquelles la méthode arsénimétrique devient trop imprécise.

a) Principe de la méthode. — Le montage ampérométrique utilisé (fig. 6) est le même que celui qui sert à déterminer le point équivalent dans la méthode précédente. On trace la courbe représentant le courant d'ampérométrie i_a en fonction de la concentration en brome dans le milieu, c'est-à-dire en fait en fonction du temps de passage θ du courant de coulométrie i_c . Dans le méthanol



on observe après un palier horizontal AB que la fonction $i_a = f(\theta)$ est une droite dans la partie DE (fig. 7). Ensuite la loi n'est plus linéaire et la courbe s'infléchit.

Nous utilisons dans notre dosage la partie linéaire DE. (E correspond à une concentration en brome supérieure à 10^{-6} mole l^{-1}). Pendant la cinétique proprement dite, nous observons quelle valeur i_L correspond à la concentration $[Br_2]$ maintenue constante. A la fin de la cinétique, lorsque la solution ne contient plus d'oléfine non bromée, donc lorsqu'elle n'est plus réductrice, nous traçons la partie LM de la droite en augmentant $[Br_2]$ par coulométrie (courant i_c). L'extrapolation de la droite LM donne LP (fig. 8). En ajoutant ensuite un excès d'oléfine (de l'acide arsénieux en solution aqueuse modifierait le solvant et par conséquent i_R), le courant d'ampérométrie devient le courant résiduel i_R , ce qui permet d'avoir le point C et le temps θ_{Br_2} correspondant à la concentration en brome cherchée :

$$[Br_2] = \frac{i_c \theta_{Br_2}}{1,93 \cdot 10^7} \text{ mole } l^{-1}.$$

b) *Exemple de dosage.* — Dans un exemple type, où $i_L = 10,5 \cdot 10^{-2} \mu A$, en fin de cinétique, avec $i_c = 1,020 \text{ mA}$, on obtient :

pour $\theta(s)$	0	1,00	2,00	3,00	4,00
$10^2 i_a (\mu A)$	10,5	13,5	16,5	19,5	22,5

Avec un excès d'oléfine $i_R = 1,5 \cdot 10^{-2} \mu A$ (attendre 30 mn). Le tracé de la droite donne

$$\theta_{Br_2} = 3,00 \text{ s} \quad \text{et} \quad [Br_2] = 1,59 \cdot 10^{-7} \text{ mole } l^{-1}$$

III. PRÉCISION OBTENUE SUR LA MESURE DE $[Br_2]$.

a) *Par la méthode arsénimétrique.* — L'erreur commise sur la mesure de θ_1 et θ_2 est d'environ 0,15 à 0,20 s. L'erreur relative sur $[Br_2]$ est donc de 1 % pour $[Br_2] > 3 \cdot 10^{-6}$; 2 % pour $[Br_2] = 10^{-6}$ et 4 à 5 % pour $[Br_2] = 5 \cdot 10^{-7}$ mole l^{-1} . On ne peut pas diminuer cette erreur, en augmentant θ par utilisation de courants de coulométrie plus faibles, car les virages ampérométriques au point d'équivalence deviennent moins nets.

b) *Par la méthode purement ampérométrique.* — L'erreur relative peut être estimée à 3 % pour $[Br_2] = 7 \cdot 10^{-7}$ et 5 % pour $[Br_2] = 10^{-7}$ mole l^{-1} .

c) *Vérification cinétique d'une méthode de dosage par l'autre.* — Des mesures de constantes de vitesse ont été faites en utilisant concurremment les deux méthodes de mesure de $[\text{Br}_2]$ afin de les contrôler l'une par l'autre. Les résultats du tableau I indiquent que les deux méthodes donnent les mêmes valeurs, aux erreurs expérimentales près.

TABLEAU I

Vérification cinétique d'une méthode de dosage de $[\text{Br}_2]$ par l'autre.

Méthode de dosage	$10^7 [\text{Br}_2]$ (mole l ⁻¹)	k_1 (mn ⁻¹)	$10^6 \cdot k_2$ (l mole ⁻¹ mn ⁻¹)	Moyenne
Arséniométrique	7,091 4,860 6,125 4,993 6,935 6,006	0,871 8 0,591 8 0,785 1 0,589 2 0,874 6 0,753 0	1,229 1,218 1,282 1,180 1,261 1,254	$1,24 \cdot 10^6$ $\pm 4 \%$
Purement ampérométrique	5,021 5,439 5,439 5,305 5,523	0,639 7 0,645 7 0,651 8 0,651 8 0,651 8	1,274 1,187 1,198 1,229 1,180	$1,21 \cdot 10^6$ $\pm 4 \%$

IV. VÉRIFICATION DE LA CONSTANCE DE LA CONCENTRATION EN BROME AU COURS D'UNE CINÉTIQUE.

En plus des légères fluctuations instantanées de la concentration en brome (dues à la régulation en tout en rien) que nous avons pu rendre négligeables en « miniaturisant » les quantités d'oléfines à bromer (voir p. 14), on pourrait avoir une variation continue de $[\text{Br}_2]$ due à une « dérive » du système automatique de régulation.

Nous avons pu contrôler l'absence de dérive en vérifiant que le courant i_a dans le circuit d'ampérométrie reste constant au cours de la cinétique.

CHAPITRE II

MESURE DES CONSTANTES DE VITESSE ET ORDRE DE LA RÉACTION

La mesure de la constante du premier ordre k_1 occupe l'essentiel de ce chapitre. Pour étudier les cas où cette constante est élevée, nous avons dû encore modifier légèrement l'appareillage (adjonction d'un enregistrement cinématographique). L'ordre de la réaction a également été vérifié. En outre la discussion de la précision des résultats fera l'objet du dernier paragraphe.

A. Mesure de la constante du premier ordre k_1 .

I. MESURE ET CALCUL DE k_1 (CAS GÉNÉRAL).

La vitesse v de disparition de l'oléfine

$$v = \frac{-d[\text{Ol}]}{dt} = k_1 [\text{Ol}], \quad (1)$$

correspond en fait à la quantité de brome qu'il faut produire par unité de temps pour compenser sa disparition. Par conséquent l'équation cinétique, sous forme intégrale, est représentée par la variation du temps d'électrolyse θ en fonction du temps de réaction t , c'est-à-dire par la courbe $\theta = f(t)$. Cette courbe, dont nous allons calculer l'équation est facile à tracer en notant le temps θ (donné par le chronomètre électronique) en fonction du temps t (connu avec un chronomètre manuel à rattrapante au 1/20 s).

L'intégration de (1) donne l'équation (2)

$$[\text{Ol}] = [\text{Ol}]_0 \cdot e^{-k_1 t}, \quad (2)$$

dans laquelle $[\text{Ol}]_0$ représente la concentration initiale en oléfine.

D'après la loi de Faraday, il faut $1,93 \cdot 10^5$ coulombs pour produire 1 mole de brome qui réagit avec 1 mole d'oléfine.

Au bout du temps t , l'électrolyse a nécessité $(i_c \cdot \theta)$ coulombs et la concentration en oléfine a diminué de

$$[\text{Ol}]_0 - [\text{Ol}] = \frac{i_c \cdot \theta \cdot 10^{-5}}{1,93 \cdot v} \quad (v \text{ en litres}).$$

Nous poserons

$$a = \frac{i_c \cdot 10^{-5}}{1,93 \cdot v},$$

il vient :

$$[\text{Ol}]_0 - [\text{Ol}] = a \cdot \theta.$$

Si θ_∞ représente la durée de coulométrie correspondant à la réaction totale du brome avec l'oléfine au bout d'un temps infini de réaction, la concentration initiale en oléfine est

$$[\text{Ol}]_0 = a \cdot \theta_\infty.$$

L'équation (2) devient

$$\theta = \theta_\infty (1 - e^{-k_1 t})$$

ou sous forme logarithmique

$$\text{Log}_e (\theta_\infty - \theta) = -k_1 t + \text{Log}_e \theta_\infty. \quad (3)$$

L'expression (3) montre que la pente de la droite obtenue en portant $\log_{10} (\theta_\infty - \theta)$ en fonction de t , est égale à $-k_1/2,303$.

Remarque. — En fait, la valeur de θ_∞ n'est pas toujours facile à connaître (temps de réaction infini impossible à atteindre). On choisit alors les valeurs les plus probables de θ_∞ et on trace $\log (\theta_\infty - \theta) = f(t)$ jusqu'à ce qu'on obtienne la meilleure droite (nous donnerons ultérieurement un exemple pratique).

Nous avons pu justifier cette méthode de calcul en vérifiant :

— qu'elle donne le même résultat [19] que la méthode des temps partiels et la méthode de E. A. Guggenheim pour laquelle il est inutile de connaître θ_∞ ,

— que la quantité d'oléfine introduite est égale à $(a \cdot \theta_\infty)$ à 0,4 % près en moyenne sur 4 essais.

II. VARIANTE AVEC ENREGISTREMENT CINÉMATOGRAPHIQUE POUR LA MESURE DES CONSTANTES $k_1 > 2 \text{ mn}^{-1}$.

Avec l'appareillage et la méthode de calcul précédents, nous avons pu mesurer des constantes k_1 comprises entre 10^{-2} et 1 mn^{-1} .

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est donné par l'équation (2) :

$$t_{1/2} \text{ (s)} = 41/k_1 \quad (k_1 \text{ en mn}^{-1}).$$

Donc pour $k_1 = 2 \text{ mn}^{-1}$, $t_{1/2}$ est égal à 20 s, les mesures deviennent délicates et la précision diminue. Certes un expérimentateur entraîné peut faire une lecture simultanée de t et θ toutes les 4-5 s, mais en deçà les mesures deviennent impossibles.

Aussi pour augmenter le nombre des points expérimentaux, nous avons mis au point un enregistrement cinématographique simultané des temps t et θ en plaçant une camera devant deux chronomètres électroniques dont l'un du type Rochar A 1197 donne θ à 0,001 s près et l'autre du type Rochar A 926 donne t à 0,01 s près.

La vitesse de déroulement du film est comprise entre 16 (pour $k_1 = 3 \text{ mn}^{-1}$; $t_{1/2} = 13 \text{ s}$; $t_{90\%} = 45 \text{ s}$) et 64 images/s (pour $k_1 = 10 \text{ mn}^{-1}$; $t_{1/2} = 4 \text{ s}$; $t_{90\%} = 14 \text{ s}$).

Un dépouillement image par image permet de connaître avec précision $\theta = f(t)$.

Nous avons pu ainsi mesurer des constantes k_1 jusqu'à 10 mn^{-1} .

L'erreur maximale peut être estimée à 1 % pour $k_1 < 1$, à 2 % pour $k_1 = 2$ et à 5 % pour $k_1 > 6 \text{ mn}^{-1}$.

B. Exposé d'une cinétique type.

Les explications précédentes sont illustrées par l'exemple de la bromation du méthyl-2 butène-1.

I. DÉTERMINATION DE k_1 .

a) *Préparation des solutions.* — Le milieu réactionnel est préparé en dissolvant 2,058 g de NaBr sec dans du méthanol dans une fiole jaugée de 100 ml que l'on place dans un thermostat réglé à la température de la mesure cinétique. On obtient ainsi 100 ml de solution 0,2 mole l^{-1} de bromure de sodium.

Il est inutile de connaître exactement la concentration initiale en oléfine : le produit est introduit dans le milieu réactionnel soit sous forme liquide pure (avec une seringue Hamilton de 1 ou 10 μl), soit sous forme d'une solution dans le méthanol.

Dans l'exemple choisi du méthyl-2 butène-1, 0,3 μl de produit pur sont utilisés à chaque essai. Cette quantité représente environ $2,8 \cdot 10^{-6}$ mole, dont la neutralisation par le brome correspond à 0,53 coulombs (pour $i_c = 30 \text{ mA}$, nous aurons donc environ $\theta_\infty = 18 \text{ s}$).

b) *Choix de la concentration en brome.* — Il faut d'abord déterminer les conditions opératoires les plus favorables pour une mesure précise de k_1 , en trouvant un compromis entre la précision requise et le temps nécessaire à la mesure. En particulier on essaye d'avoir :

$$0,2 < k_1 < 1 \text{ mn}^{-1},$$

qui correspond à une durée des mesures comprise entre 3 et 20 mn, durée équivalente à 5 fois le temps de demi-réaction, soit 97 % d'avancement de la réaction étudiée.

Ceci suppose qu'on puisse choisir une concentration en brome telle que $k_1 = k_2 [\text{Br}_2]$ soit comprise entre ces deux valeurs. Ces conditions ne sont pas toujours réalisables.

Dans le cas du méthyl-2 butène-1, nous essayerons d'avoir $[\text{Br}_2] \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ mole l}^{-1}$. Un étalonnage grossier du polarovoltmètre indique qu'il faut prendre $U = 1,9 \text{ Volts}$.

c) *Tracé de la caractéristique. Réglage de l'automatisme.* — On remplit la cellule avec 100 ml de solution et le compartiment cathodique avec une solution saturée en NaBr et acidifiée (1 N) avec de l'acide bromhydrique. Le niveau dans ce compartiment cathodique doit être légèrement en-dessous du niveau dans la cellule pour éviter toute diffusion à travers le verre fritté vers la cellule proprement dite. L'agitation est mise en marche et on vérifie la température.

On augmente alors la concentration en brome dans le milieu à l'aide d'un courant de coulométrie i_c de faible valeur (1,020 mA) et on note les valeurs d indiquées par le polarovoltmètre en fonction du temps d'électrolyse :

$\theta(\text{s}) \dots$	0	10	20	30	40	50	60	70
$d \dots\dots$	-50	-47	-42	-32	-10	+10	+18	+20

L'examen de la courbe caractéristique (fig. 3; p. 12) montre l'existence d'un point d'inflexion I ayant pour coordonnées $d = -15$ et $\theta = 38 \text{ s}$. On règle l'automatisme pour que le courant de coulométrie passe pour $d < -25$.

d) *Détermination de la courbe exponentielle $\theta = f(t)$.* — Dans une nouvelle solution, dès que l'équilibre des températures est atteint, on augmente $[\text{Br}_2]$ pour dépasser légèrement le point de régulation et se placer dans la zone « excès de brome ».

Le système d'asservissement est mis en route et l'oléfine est introduite.

TABLEAU II

Relevé de la courbe $\theta = f(t)$.
(Méthyl-2 butène-1).

t (mn et s)	θ (s)	t (mn et s)	θ (s)
0.05,0	0,54	3.52,2	14,33
0.13,6	1,51	3.59,1	14,51
0.18,6	2,05	4. 2,1	14,57
0.24,4	2,71	4.10,2	14,75
0.29,4	3,20	4.16,6	14,87
0.35,4	3,80	4.25,7	15,05
0.40,4	4,28	4.32,6	15,17
0.46,6	4,83	4.38,4	15,29
0.52,5	5,37	4.45,4	15,41
0.59,8	5,98	4.50,0	15,47
1. 4,8	6,40	4.53,5	15,53
1.10,3	6,82	5. 2,1	15,65
1.14,4	7,12	5. 6,3	15,71
1.19,2	7,49	5.10,0	15,77
1.24,6	7,86	5.14,6	15,83
1.29,0	8,17	5.20,0	15,89
1.33,4	8,47	5.23,0	15,95
1.38,2	8,77	5.28,6	16,01
1.42,8	9,08	5.39,6	16,13
1.52,4	9,62	5.44,4	16,19
1.57,0	9,93	5.50,4	16,25
2. 2,5	10,23	5.57,3	16,31
2. 8,3	10,53	6. 1,3	16,37
2.13,8	10,84	6.10,2	16,43
2.20,2	11,14	6.16,8	16,50
2.25,2	11,39	6.26,0	16,56
2.29,6	11,56	6.31,6	16,62
2.34,0	11,74	6.42,0	16,68
2.39,2	11,98	6.49,0	16,74
2.44,0	12,16	6.57,5	16,80
2.49,0	12,34	7.12,3	16,86
2.54,0	12,58	7.21,0	16,92
3. 0,5	12,82	7.31,2	16,98
3. 9,3	13,13	7.46,2	17,04
3.15,6	13,31	8. 2,0	17,10
3.19,8	13,43	8.18,8	17,16
3.24,4	13,61		
3.29,2	13,73	19.	17,76
3.36,2	13,91		
3.43,6	14,09		
		sur 1 mA après 40 mn	28,99
		donc $\theta_{\infty} \neq 18,1$ s.	

La somme θ des durées d'électrolyse est notée au début de chaque nouvelle impulsion de courant en fonction du temps de réaction t (tableau II). Les relevés sont arrêtés lorsque les impulsions de courant ne se produisent plus qu'à des intervalles de temps relativement grands (30 s à 1 mn).

On diminue la valeur du courant de coulométrie pour suivre l'achèvement de la réaction.

La concentration en brome est déterminée par la méthode arsénométrique.

e) *Calcul de la constante k_1 .* — La courbe $\theta = f(t)$ est représentée sur la figure 9, sur laquelle sont également portées les valeurs de $\log(\theta_\infty - \theta)$ en fonction de t pour les valeurs suivantes de θ_∞ : 18-17,7 et 17,5 s. Nous obtenons une droite pour $\theta_\infty = 17,7$ s sur laquelle se placent les points expérimentaux jusqu'à un degré d'avancement de la réaction de 96 %.

La pente de la droite donne k_1 :

$$k_1 = 2,303 \cdot \Delta (\log \theta_\infty - \theta) / \Delta t,$$

$$k_1 = 0,434 \text{ 28 mn}^{-1}.$$

f) *Calcul de la constante k_2 .* — Le dosage de $[\text{Br}_2]$ nous a donné

$$[\text{Br}_2] = 1,617 \cdot 10^{-6} \text{ mole l}^{-1},$$

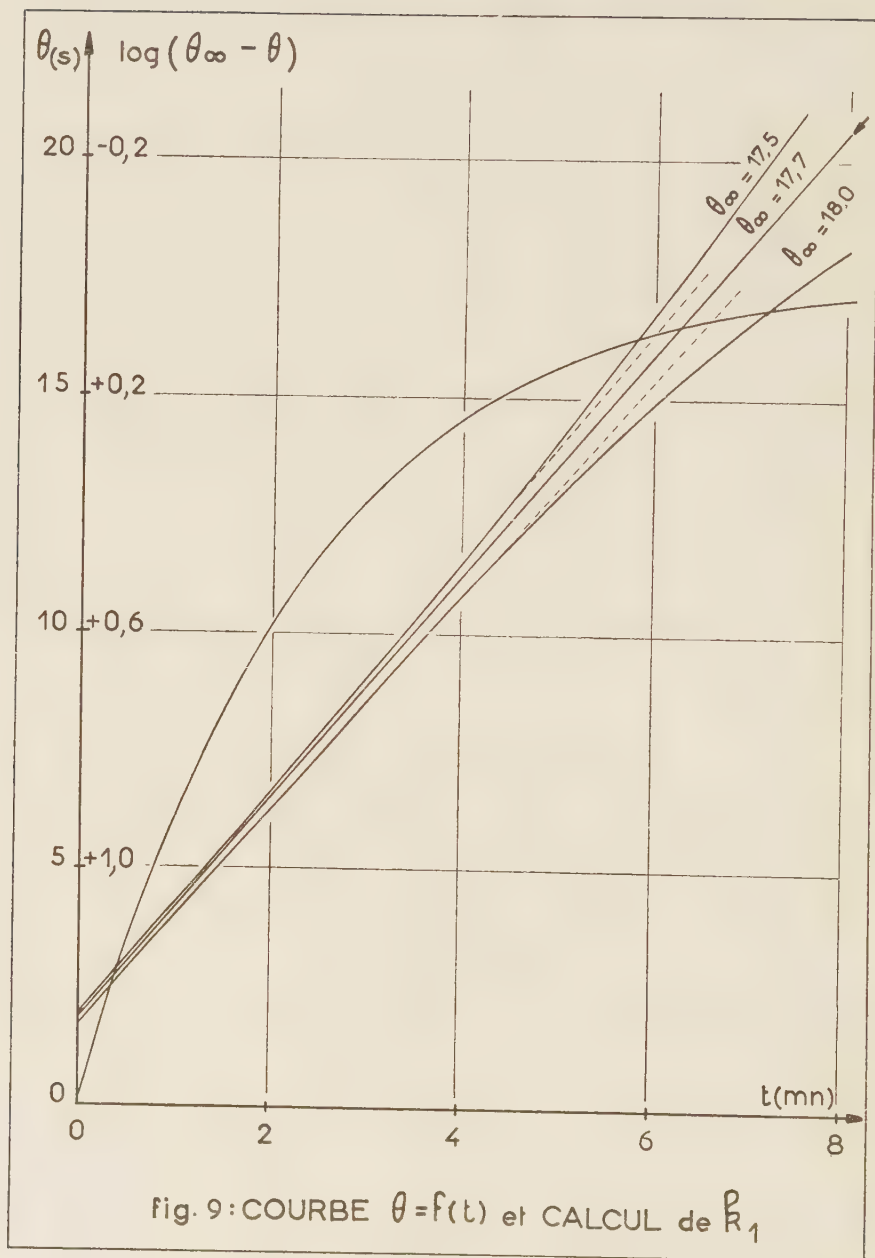
par conséquent

$$k_2 = \frac{k_1}{[\text{Br}_2]} = 268.600 \text{ l mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}.$$

g) *Reproductibilité.* — Nous avons répété plusieurs fois cet essai et obtenu les résultats du tableau III.

TABLEAU III
Essais de reproductibilité.
(Méthyl-2 butène-1).

Essai n°	$10^4 [\text{OI}]_0$	$10^6 [\text{Br}_2]$	k_1	k_2
1	1,25	2,408 1	0,626 42	260 130
2	1,01	2,424 9	0,643 46	265 350
3	1,13	2,331 6	0,621 81	266 690
4	1,11	2,170 3	0,593 41	273 420
5	0,276	1,508 9	0,405 33	268 630
6	0,275	1,617 2	0,434 28	268 540
7	0,174	1,582 8	0,432 20	273 060
8	0,252	1,528 9	0,411 09	268 880



Les valeurs de la concentration initiale en oléfine $[OI]_0$ ont été recalculées par la formule :

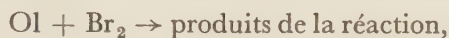
$$[OI]_0 = i_c \cdot \theta_\infty \cdot 10^{-7} / 1,93 \text{ mole l}^{-1} \quad (\text{avec } i_c \text{ en mA et } \theta_\infty \text{ en s}).$$

La valeur moyenne de k_2 est donc $268\,000 \text{ l mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$.

L'erreur relative maximale supérieure est $+2,0\%$; l'erreur relative maximale inférieure $-2,9\%$ et l'erreur relative moyenne sur les 8 essais est $1,1\%$.

C. Ordre de la réaction.

Il est important de déterminer l'ordre de la réaction globale :



dont la vitesse peut s'écrire

$$v = k_g [OI]^n [Br_2]^p.$$

a) *Ordre par rapport à l'oléfine.* — Pour toutes les oléfines étudiées, compte tenu des erreurs expérimentales, nous avons pu tracer une droite représentant parfaitement l'équation intégrée concentration-temps :

$$\log (\theta_\infty - \theta) = -k_1 \cdot t / 2,303 + \log \theta_\infty,$$

qui suppose que $n = 1$.

b) *Ordre par rapport au brome.* — Nous avons donc

$$v = k_g [OI] \cdot [Br_2]^p = k'_g \cdot [Br_2]^p.$$

Certaines constantes k_g ont été mesurées en opérant à deux concentrations différentes en brome et on obtient, aux erreurs expérimentales près, la même valeur k_g :

$$\begin{aligned} (k'_g)_1 &= k_g \cdot [Br_2]_1^p \\ (k'_g)_2 &= k_g \cdot [Br_2]_2^p \end{aligned}$$

Il vient :

$$p = \frac{\log (k'_g)_1 - \log (k'_g)_2}{\log [Br_2]_1 - \log [Br_2]_2}.$$

Les résultats du tableau IV montrent que $p = 1$.

En conclusion. — Les constantes expérimentales k sont bien des constantes du second ordre, que nous appellerons dorénavant k_2 .

TABLEAU IV

Calcul de l'ordre p de la réaction par rapport au brome.

Oléfine	$10^6 \cdot [\text{Br}_2]$	k_1	p
Isobutène	1,844 9	0,292 78	1,04
	2,947 7	0,479 79	1,02
	6,391 3	1,044 8	1,00
<i>cis</i> -diméthyl-4,4 pentène-2 ..	3,349 7	0,133 38	0,95
	7,303 3	0,279 05	

D. Constantes du second ordre k_2 .

Intervalle, précision et reproductibilité des mesures.

a) *Étendue du domaine des mesures possibles des constantes du second ordre k_2 .*

Les limites du premier appareil réalisé étaient trop étroites. Nous avons amélioré l'appareil et la technique de mesure pour obtenir d'une part des concentrations $[\text{Br}_2]$ plus faibles et d'autre part mesurer des constantes k_1 plus grandes que dans la première version du Concentrostat :

$[\text{Br}_2]$ entre 10^{-7} et 10^{-4} au lieu de $9 \cdot 10^{-6}$ et 10^{-4} mole l $^{-1}$,
 k_1 entre $3 \cdot 10^{-3}$ et 10 au lieu de $3 \cdot 10^{-3}$ et 0,8 mn $^{-1}$.

Le domaine des mesures de k_2 est donc beaucoup plus étendu. Nous pouvons actuellement mesurer des constantes 1 000 fois plus élevées que précédemment :

$30 < k_2 < 10^8$ l mole $^{-1}$ mn $^{-1}$ au lieu de 30 et 10^5 .

Les mesures effectivement faites dans cette étude varient de $3,5 \cdot 10^2$ à $2,8 \cdot 10^7$ l mole $^{-1}$ mn $^{-1}$ à $+ 25^\circ \text{C}$.

Il faut également remarquer que parallèlement nous avons diminué d'autant la quantité d'oléfine nécessaire à une mesure (10^{-3} à 1 mg au lieu de 1 à 10 mg).

b) *Précision des mesures de k_2 .*

Compte tenu des erreurs données précédemment sur les mesures de k_1 et $[\text{Br}_2]$, l'erreur maximale sur k_2 est la suivante :

k_2	$< 3 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$
Erreur max	$\pm 2 \%$	3	4	6	10

c) *Reproductibilité des mesures sur différents appareils et avec différents expérimentateurs.*

La mise au point progressive de la méthode a porté sur plusieurs années et a conduit à la construction de plusieurs Concentrostats dans le laboratoire. L'absence de données cinétiques précises supérieures à $3\,000 \text{ l mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ a rendu nécessaire une étude comparative des appareils dans le but de définir un protocole conduisant à des résultats reproductibles avec des expérimentateurs différents. Le nombre important des opérations effectuées et la complexité du matériel électronique a rendu nécessaire ce travail collectif ⁽⁴⁾.

Les résultats obtenus, dans le cas du cyclohexène, par 5 expérimentateurs sur 4 appareils, sont rassemblés dans le tableau V de la page suivante.

Ce tableau indique que l'erreur maximale pour un expérimentateur sur un appareil donné varie de $\pm 1,1$ à $\pm 2,5 \%$. Elle a toujours été inférieure à $\pm 2 \%$ pour un manipulateur entraîné. D'autre part l'écart entre les valeurs obtenues sur des appareils différents par un même expérimentateur est négligeable. Enfin les différences entre les moyennes obtenues par les différents opérateurs sont faibles. Il faut remarquer que certains de ces essais ont été faits par des expérimentateurs encore peu entraînés et les résultats pourraient être améliorés.

D'autres essais comparatifs ont été effectués dans d'autres régions du domaine des mesures de k_2 et ont toujours donné des résultats cohérents, dans la limite des erreurs maximales données ci-dessous.

d) *Comparaison des résultats donnés par la méthode du Concentrostat avec ceux donnés par d'autres méthodes de mesure.*

La méthode classique de mesure des constantes de bromation par dosage chimique donne des résultats précis pour les constantes

⁽⁴⁾ Je tiens à remercier mes camarades de laboratoire pour l'aide constante qu'ils m'ont apportée et pour les améliorations dues à chacun d'eux lors de notre patiente mise au point expérimentale.

$k_2 < 3\,000\text{ l mole}^{-1}\text{ mn}^{-1}$. Dans le domaine commun avec la méthode du Concentrostat (30 à 3 000), les études comparatives ont donné des résultats cohérents, aux erreurs expérimentales près.

TABLEAU V
Bromation du cyclohexène. Essais de reproductibilité.

Appareil	I	I	II	III	III	III	IV
Expériment.	A	E	E	B	C	D	D
$k_2\text{ (l mole}^{-1}\text{ mn}^{-1}\text{)}$	47 600	46 700	46 600	48 000	47 300	47 400	47 400
	48 000	46 700	47 700	48 800	48 200	46 800	46 800
	47 000	47 600	47 900	48 200	46 400	45 800	45 800
		46 500	46 500	48 500	46 200	48 100	48 100
		46 700		48 300	46 600	47 900	47 900
		47 100		48 300	46 500	46 500	46 500
				47 000	47 700	46 000	46 000
				47 200	48 000	46 900	46 900
				47 400	47 300	46 900	46 900
				48 600	47 600	46 000	46 000
				47 700	47 900		
					47 200		
					46 800		
					47 600		
					47 500		
Moyenne	47 500	46 900	47 200	48 000	47 200	46 800	46 800
Erreur maxim.	$\pm 1,1\%$	$\pm 1,2\%$	$\pm 1,4\%$	$\pm 1,6\%$	$\pm 2,1\%$	$\pm 2,5\%$	$\pm 2,5\%$
Erreur moyen.	$\pm 0,35\%$	$\pm 0,35\%$	$\pm 0,65\%$	$\pm 0,50\%$	$\pm 0,55\%$	$\pm 0,55\%$	$\pm 0,55\%$

DEUXIÈME PARTIE

OBTENTION D'OLÉFINES TRÈS PURES

INTRODUCTION

Les 31 alcènes aliphatiques retenus dans ce travail peuvent tous être obtenus dans le commerce, mais très rarement sous forme suffisamment pure. Les isomères sont nombreux et difficilement séparables. En particulier, lorsque cette étude a été entreprise, il n'existait pas de données cinétiques relatives à la bromation d'oléfines aliphatiques *cis* et *trans*, et très peu de données relatives à d'autres réactions d'addition.

Pour la purification de ces corps, nous avons en général utilisé la chromatographie préparative en phase gazeuse (chromatographie gaz-liquide).

Un appareil commercial analytique (Aerograph A 90 C) permet de récupérer une centaine de milligrammes de produit très pur, ce qui suffit en général pour une étude cinétique et quelques vérifications de pureté et d'identité du produit. Cependant dans certains cas nous avons besoin de quantités plus importantes (un à plusieurs grammes). Lorsque nous avons entrepris ce travail, il n'existait pas d'appareils préparatifs de chromatographie en phase gazeuse dans le commerce, aussi en avons nous construit un en 1960 ⁽⁵⁾. Sa description fait l'objet du chapitre III.

Dans le chapitre IV sont rassemblés les procédés de purification, la pureté obtenue et la méthode de vérification de chacune des oléfines utilisées.

(⁵) Je remercie A. Plouseau [20] de son aide matérielle très précieuse.

CHAPITRE III

MISE AU POINT D'UN APPAREIL DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE PRÉPARATIF

Nous nous sommes fixés pour but la construction d'un appareil simple à bâtir et à utiliser, permettant de séparer des quantités de l'ordre du gramme. L'appareil doit être très sélectif pour séparer des mélanges d'isomères et, les matières premières étant souvent onéreuses et rares, le rendement de récupération doit être très élevé.

A. Description de l'appareil.

Quand on augmente les quantités de produits introduits par prise d'essai dans un appareil de chromatographie en phase gazeuse, l'efficacité décroît rapidement [21]; les constituants du mélange sont insuffisamment séparés pour pouvoir être recueillis sous forme pure et la seule solution pour augmenter les prises d'essai consiste à accroître le diamètre des colonnes.

a) Choix du diamètre des colonnes de chromatographie.

Pour des séparations d'isomères présentant des temps de rétention très voisins, l'expérience montre que dans les colonnes analytiques de 4 mm de diamètre intérieur, on ne peut pas travailler avec des prises d'essai supérieures à 30-80 μ l (selon les cas). Au delà, la séparation devient incomplète.

Pour introduire des prises d'essai de 0,5 à 1 ml dans notre appareil préparatif, il faut multiplier la section des colonnes par 16 environ, ce qui correspond à un diamètre quadruple.

Cette dimension semble assez favorable. En effet, il est délicat de travailler avec des colonnes d'un diamètre supérieur à 20-25 mm [22, 23]. Au-dessus l'efficacité décroît rapidement.

Un diamètre de 14 mm intérieur assez simple à mettre en œuvre a été finalement adopté. Il est inutile d'envisager de mettre plusieurs colonnes de diamètres plus faibles en parallèle [24].

b) *Schéma de principe de l'appareil.* — Le schéma de principe est représenté sur la figure 10. Le circuit gazeux destiné à la partie « référence » du détecteur comprend une réserve d'azote comprimé,

APPAREIL PRÉPARATIF DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

fig.10:SCHEMA DE PRINCIPE

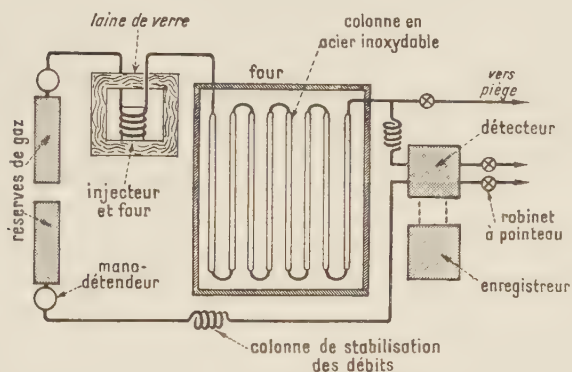


fig.11:INJECTEUR

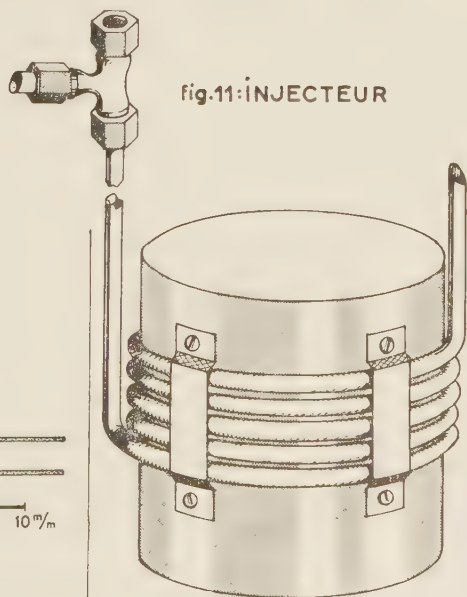


fig.12:EMBOUT D'UN
ÉLÉMENT DE COLONNE



un manodétendeur et une colonne ($\Phi = 4$ mm), remplie d'un garnissage inerte, pour améliorer la stabilité.

D'autre part dans le circuit gazeux principal se trouvent une bouteille d'azote comprimé, un manodétendeur, l'injecteur et son dispositif de chauffage, la colonne de chromatographie dans le four et une pièce en té qui permet de dériver une partie (environ 5 %) du flux gazeux principal vers la partie « détection » du catharomètre; l'autre se dirige vers le piège. Les robinets à pointeau et la colonne de stabilisation servent à régler les débits dans chacune des branches. Le détecteur est relié à un enregistreur.

c) *L'injecteur.* — Il est très important de pouvoir injecter les produits rapidement (1 g en 10 s environ) sous forme aussi concentrée que possible et de les vaporiser instantanément [21, 25, 26]. Une première méthode consiste à chauffer très fortement l'injecteur, mais cette surchauffe, quoique brève, présente un inconvénient lorsqu'on désire séparer des produits peu stables thermiquement.

Nous avons préféré ne chauffer l'injecteur qu'à 30° environ au-dessus du point d'ébullition de l'oléfine. Mais il possède un volant thermique suffisamment grand pour ne pas être refroidi notablement pendant la vaporisation.

L'injecteur qui a été conçu (fig. 11) est constitué par un tube en acier inoxydable ($\Phi = 0,4$ et longueur = 200 cm) enroulé en spirale autour d'un cylindre de laiton ($\Phi = 10$ et hauteur = 10 cm); l'adhérence parfaite entre le tube et le cylindre est assurée par des pattes. Placé dans une enceinte en tôle d'aluminium calorifugée avec de la laine de verre, l'injecteur est chauffé par deux résistances de 250 watts. La température est stabilisée à $\pm 0,5^\circ$ à l'aide d'un thermomètre régulateur et d'un relai électronique. Le dispositif d'introduction des échantillons est constitué par un raccord en té muni de trois écrous et de deux bicônes (Ets Legris, Paris). L'une des branches est obturée par une rondelle de caoutchouc au silicone. L'injection s'effectue à l'aide d'une seringue.

d) *La colonne de chromatographie.* — Certaines séparations de pentènes ou d'hexènes, par exemple, ne peuvent être effectuées que dans une colonne très longue, 15 mètres [27]. Il a donc fallu prévoir une longueur encore plus grande pour compenser la baisse d'efficacité due à l'augmentation du diamètre et de la prise d'essai.

Une forme spiralée ou des coudes ne sont plus possibles pour des

colonnes de 14 mm, sans prévoir des rayons de courbure très importants [28].

Dans la solution adoptée, la colonne est constituée d'éléments droits reliés entre eux par des tronçons en U de faible section. Cette disposition est avantageuse, car elle permet de monter une colonne de longueur variable selon le nombre d'éléments mis en jeu, ceux-ci étant d'autre part très faciles à remplir. Chaque élément comprend un tronçon rectiligne de 78 cm de long en acier inoxydable (ou en cuivre) de diamètre 14×16 mm. A chaque extrémité, nous avons brasé un embout conique en acier (voir fig. 12) terminé par un tube de 8 mm extérieur. Ainsi il ne se forme pas de tourbillons dans le flux gazeux.

Les coudes en épingle à cheveux sont en acier (ou en cuivre) de diamètre 4×6 mm. Leur longueur est d'environ 10 cm et le rayon de courbure 1,5 cm. Ils sont remplis de brique calibrée et non imprégnée.

Les raccords entre les divers tubes sont assurés par bicônes ou par bicône et douille conique, si les diamètres sont différents (Ets Legris, Paris).

Les éléments de colonne sont montés verticalement sur un châssis que l'on glisse à l'intérieur du four. Cette disposition permet de les changer rapidement.

e) Le Four. — Une étuve commerciale modifiée permet de couvrir la gamme des températures de 20 à 250° à $\pm 0,1^\circ$ près. Une turbine tournant à 2 800 tours/mn rend la température très homogène ($\Delta t < 1^\circ$ entre deux points extrêmes).

Des orifices prévus dans les parois latérales livrent passage aux tubes des circuits gazeux, aux thermomètres de contrôle et aux connections électriques.

f) Le détecteur. — Le détecteur, placé dans le même four que la colonne, est à conductibilité thermique à deux paires de filaments de tungstène, l'une pour le circuit de référence, l'autre pour le circuit de détection (Gow Mac, U.S.A.).

Les deux paires de filaments chauffés par un courant continu forment deux branches d'un pont de Wheastone qui comprend également les réglages du zéro et de la sensibilité. Le déséquilibre du pont correspond au passage d'une vapeur organique sur les filaments de détection et se traduit par une variation de tension qui est enregistrée par un potentiomètre (Honeywell, 1 mV, déviation totale en 1 s).

A la sortie de la colonne, une partie seulement du flux gazeux ($1/15$ à $1/20$ environ) est dérivée vers la partie détection du catharomètre. Avec ce système les filaments de tungstène s'encrassent moins vite et les produits récupérés ne sont pas détruits s'ils sont thermiquement instables.

Ce type de détecteur présente certains inconvénients, en particulier il est très sensible aux variations de débit et de température. Par contre il est très robuste et très facile à construire et à réparer.

g) *Le système de récupération des vapeurs organiques.* — Un cordon chauffant, placé autour des tubes en aval de la colonne, évite toute condensation des vapeurs organiques.

Le problème de la récupération des diverses fractions qui sortent de la colonne est très délicat du fait du temps de transit extrêmement court des vapeurs organiques dans les pièges, de leur température assez élevée et de leurs propriétés physiques. De nombreuses solutions ont été proposées [26, 29, 30, 31, 32]. Aucune n'est valable pour l'ensemble des composés organiques (points d'ébullition et de fusion très différents, formation de brouillard ou au contraire de cristaux compacts bouchant les pièges...).

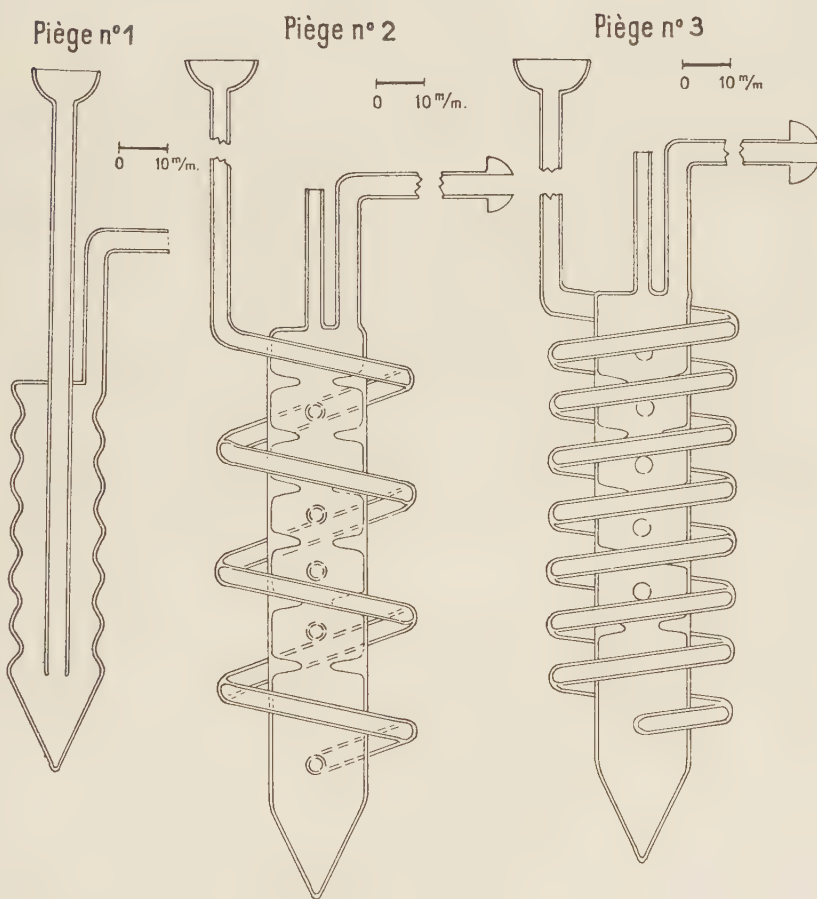
Ceci nous a conduit à étudier des pièges simples et efficaces en vue d'obtenir des rendements satisfaisants dans notre cas particulier (hydrocarbures en C_5 à C_8). Ils sont représentés sur la figure 13 (la tubulure droite permet de soutirer le produit recueilli avec un compte-goutte effilé).

Ces pièges ont été expérimentés dans le cas de l'hexène-1 ($F = -140^\circ$ et $Eb_{760} = 55,6^\circ$), soit isolés, soit accouplés en série. Le rendement varie également avec la vitesse du gaz vecteur :

Débits	piège n° 1	piège n° 2	pièges n° 1 + n° 2	piège n° 3	2 pièges n° 3
600 ml/mn	36 %	53 %			
1 000 ml/mn	33 %	45 %	84 %	85 %	86 %

Le rendement brut de la récupération ne peut dépasser 90 à 95 % puisqu'une partie du flux gazeux est dérivée vers le détecteur et est perdue. Le choix du liquide réfrigérant est également important.

fig.13 : PIÈGES POUR L'APPAREIL PRÉPARATIF
DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE



Certains essais mentionnés ci-dessus, effectués dans un mélange acétone + carboglace ont donné des résultats moins bons avec de l'azote liquide ($Rdt = 27\%$ au lieu de 33%).

Nous pouvons donc considérer que nos rendements de piègeage sont excellents si nous mettons deux pièges en série. Pour d'autres produits, quelques essais préliminaires peuvent être nécessaires (choix du réfrigérant en particulier, voir p. 42).

B. Utilisation.

I. REMPLISSAGE DES COLONNES.

Trois colonnes ont été préparées, avec respectivement pour phase liquide stationnaire :

— une solution saturée de nitrate d'argent dans l'éthylène glycol [33, 34] (proportions 40% en poids par rapport à la brique) (colonne A de 6 mètres).

— du diméthylsulfolane [27] (proportions 20% en poids) (colonne B de 8 mètres).

— de l'Ucon 50-HB-2 000 Union Carbide (proportions 20% en poids) (colonne C de 6 mètres).

Le support solide est de la brique Johns-Manville C 22 broyée, calibrée (300 à 500 μ), traitée par une solution d'acide nitrique à 4% à l'ébullition pendant 30 minutes, puis par une solution de soude dans le méthanol à 30% , lavée à l'eau distillée et séchée à l'étuve à 120° pendant 24 heures.

Le remplissage des éléments de colonne est effectué à l'aide d'une pompe à vide branchée à l'une des extrémités et d'un vibreur placé le long de la colonne. La brique imprégnée de phase liquide est introduite lentement. Pour la colonne B il faut ainsi entre 58 et 62 grammes de phase stationnaire par élément.

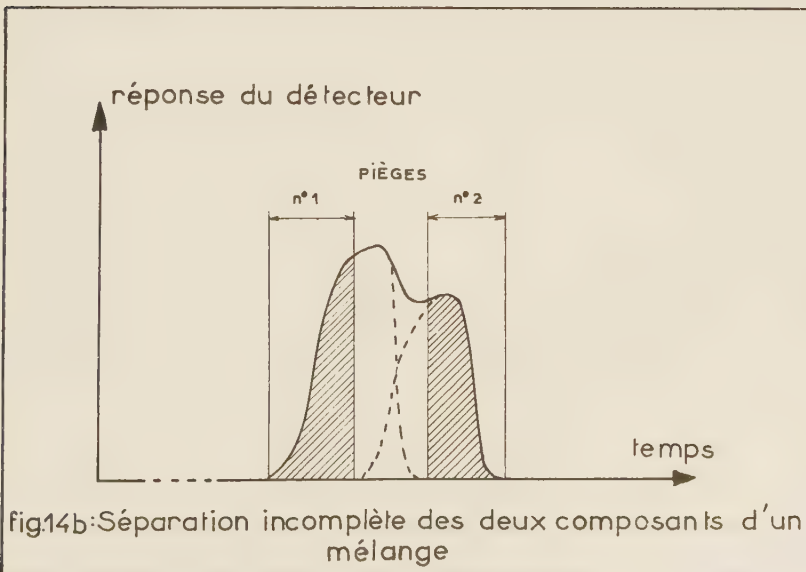
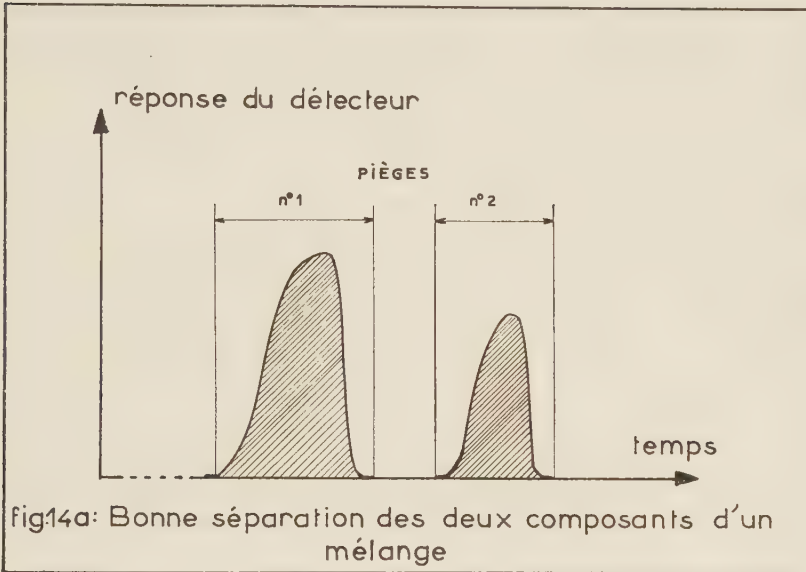
II. MISE EN ROUTE DE L'APPAREIL.

Les débits de gaz dans les trois branches sont réglés à l'aide de deux manodétendeurs et de trois robinets à pointeau pour obtenir environ 20 à 50 ml/mn dans la branche de référence et dans la branche de détection et 500 à 1 000 ml/mn dans le circuit de récupération.

Les pressions sont respectivement de $0,3 \text{ kg/cm}^2$ à l'entrée du circuit de référence et de 1 à 3 kg/cm^2 pour le circuit principal.

III. RÉSULTATS OBTENUS.

Dans les cas très favorables (mais très rares) où les deux constituants d'un mélange sont complètement séparés même pour des injections de 1 gramme (fig. 14 a), on peut piéger chaque produit



pendant toute la durée de la désorption enregistrée sous forme de pic et obtenir un rendement de récupération excellent, ainsi que des produits très purs (voir § a).

Malheureusement dans la quasi-totalité des cas étudiés, les pics adjacents sont incomplètement résolus (fig. 14 b). Si on désire un produit bien purifié, il est alors nécessaire d'éliminer la partie commune aux deux pics et de sacrifier le rendement. Dans certains cas, il y a intérêt à faire plusieurs enrichissements successifs (voir § b).

a) *Essai de l'appareil avec un mélange cyclohexane-benzène.* Un mélange synthétique :

Cyclohexane	88,83 % ($E_{b_{760}} = 80,7^\circ$)
Benzène	11,17 % ($E_{b_{760}} = 80,0^\circ$)

a été réalisé par pesée exacte, contrôlée par chromatographie.

La séparation est impossible par distillation, mais facile par chromatographie en phase gazeuse [35]. Sur la colonne C, à 50° , (débit 1 000 ml/mn vers les pièges et 60 ml/mn vers le détecteur), les deux pics sont très bien séparés (temps de rétention dans le rapport de 6,5 à 1).

Chaque composant a été récupéré séparément dans deux couples de pièges n° 3 mis en série, le premier piège à -20° , le second à -78° . Ainsi les deux produits ne se solidifient pas trop vite et ne bouchent pas les pièges.

Les rendements bruts sont excellents : 93,1 % pour le cyclohexane et 93,4 % pour le benzène (ce qui correspond à des rendements nets de 98,7 et 99,0 %). Les produits récupérés analysés par chromatographie ont des puretés supérieures à 99,95 %.

Les bons résultats obtenus pour ce mélange sont dus à la bonne séparation des constituants et également à leur solidification dans les pièges; ce qui empêche tout entraînement ultérieur par le gaz vecteur. Lorsque le produit est liquide, il peut être entraîné en partie par le courant gazeux relativement fort.

b) *Purification d'oléfines.* — Dans le tableau VI sont rassemblés quelques exemples de purification de pentènes et d'hexènes.

Toutes les analyses quantitatives ont été faites à l'aide d'un appareil analytique, avec une colonne de 15 m d'oxydipropionitrile [27]. Les

produits récupérés et insuffisamment purs ont servi de matières premières pour des purifications ultérieures.

TABLEAU VI

Purification d'oléfines sur appareil de chromatographie préparatif.

Produit de départ		Colonne utilisée		Produit obtenu	
Nom	Pureté %			Pureté %	Rt brut % ⁽¹⁾
Pentène-1	99,0	B	25°	99,95	52,1
Méthyl-2 butène-1	99,7	B	25°	99,95	59,3
Pentène-2 { <i>cis</i> . . .	82,0	A	25°	98,5	56,0 { ⁽²⁾
{ + <i>trans</i>	18,0			97,0	30,4
Éthyl-2 butène-1 .	84,0	B	40°	97,0	42,5 ⁽³⁾
Méthyl-2 pentène-2	91,0	B	40°	98,3	54,2
Hexène-2 { <i>cis</i>	63,4	A	25°	88,2	28,8 { ⁽⁴⁾
{ + <i>trans</i>	28,1			99,4	40,2
{ + autres	8,5				

(¹) Sans tenir compte des pertes inévitables vers le détecteur.
 (²) Après deux purifications successives; rendement calculé par rapport à la quantité de chaque isomère présent dans le produit de départ.
 (³) Ce produit contient 6 impuretés importantes ayant des temps de rétention très voisins de celui du produit principal (et de part et d'autre).
 (⁴) Avec pièges des types 1 et 2 moins efficaces que 3.

CHAPITRE IV

CONDITIONS DE PURIFICATION DES OLÉFINES ET PURETÉ OBTENUE

Les origines des oléfines commerciales sont données dans le tableau récapitulatif n° VII placé à la fin de ce chapitre.

I. PURIFICATIONS RÉALISÉES.

Trois méthodes de purification sont utilisées.

a) *La distillation fractionnée.* — Dans les cas où le produit est suffisamment pur, elle permet d'éliminer les produits d'oxydation éventuels. Nous utilisons une colonne à remplissage statique pour distillation du type semi-micro.

b) *La chromatographie en phase gazeuse avec l'appareil préparatif* décrit au chapitre précédent.

c) *La chromatographie en phase gazeuse semi-préparative* avec un appareil analytique (Aerograph A-90-C). Les colonnes utilisées sont indiquées dans la légende du tableau VII. Les quantités introduites varient de 20 à 50 μ l suivant les cas. Plusieurs opérations successives permettent de récupérer de 50 à 100 mg de produit pur. Pour cela nous utilisons un petit piège de 1 ml plongé dans un mélange acétone + carbo-glace et bien protégé contre la condensation d'eau atmosphérique.

Remarques. — 1) Nous avons vérifié, avec le cyclohexène en particulier, que les produits purifiés par distillation et par chromatographie ont les mêmes caractéristiques et réagissent avec la même constante de vitesse.

2) Les produits du National Bureau of Standards n'ont pas été purifiés, ainsi que les oléfines gazeuses (C_2 à C_4) conservées en bouteilles de gaz comprimé, donc à l'abri de l'air.

3) Toutes les oléfines purifiées sont utilisées dans un délai inférieur à 3-4 jours, sinon les peroxydes formés modifient la réactivité.

4) Certains corps nécessitent deux purifications successives indiquées dans le tableau VII (pages suivantes).

II. VÉRIFICATION DE LA PURETÉ PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

La vérification de la pureté est toujours effectuée avec l'appareil analytique, en utilisant l'hélium comme gaz vecteur, pour disposer du maximum de sensibilité de l'appareil.

Lorsque le produit a été purifié dans cet appareil, le condensat est toujours analysé sur la même colonne, et dans ce cas rien n'est indiqué dans le tableau VII. Si une deuxième vérification est jugée nécessaire sur une autre colonne, celle-ci est seule notée.

Lorsque le produit est purifié par les deux autres méthodes, il est analysé avec la colonne indiquée.

III. SPECTRES INFRAROUGE DES OLÉFINES PURIFIÉES.

Les spectres infrarouge de toutes les oléfines purifiées ont permis de vérifier leur identité avec un spectre de référence donné dans les collections de l'« American Petroleum Institute » (A.P.I., Research Project 44) ou de la « Documentation of Molecular Spectroscopy » (D.M.S.). Certains spectres ne peuvent être confrontés qu'avec des données spectroscopiques plus générales [36]. Dans tous les cas l'accord est satisfaisant entre le spectre du produit purifié et le spectre de référence.

IV. CONCLUSION.

La chromatographie en phase gazeuse, soit avec notre appareil préparatif, soit avec un appareil semi-préparatif, a été la méthode de choix qui nous a permis de purifier pratiquement toutes les oléfines étudiées.

Les produits obtenus contiennent en général moins de 0,2 % d'impuretés (en moles) et sont utilisés rapidement pour nos études cinétiques, afin d'éviter que les produits d'oxydation éventuels ne perturbent la réactivité.

TABLEAU VII

Origine, purification, pureté obtenue et identification des 31 oléfines utilisées.

Olefine (1)		Origine du produit (3)	Purification (4)			Pureté obtenue (5)		Spectre IR de référence (6)
1	Éthylène		méth.	col.	temp.	%	conditions	
2	Propène	Phillips 99 (2)				99,8	h	P. 530
3	B-1	Phillips 99 (2)						
4	P-1	Phillips 99						
5	Hx-1	Phillips 99		B	25°	99,4	h	P. 531
6	Me-3-B-1	Phillips 99				99,9	h	P. 901
7	Me-3-P-1	Phillips 99				99,9	a	P. 275
		NBS				> 99,8	a	P. 719
8	Me-4-P-1	Phillips 95				99,8	h	P. 197 et 360
9	diMe-3,3-B-1	NBS		e	30°	99,70		
						± 0,20		
10	diMe-4,4-P-1	NBS				99,8		P. 710
						99,91		
						± 0,06		
						99,85		
						± 0,08		
11	iso-B	Phillips 99 (2)				99,5	h	P. 913
12	Me-2-B-1	Phillips 99			25°	> 99,8		P. 196 et 359
13	tri-2,4,4-P-1	Phillips 99		a	35°	>		P. 725
14	cis-B-2	Phillips 99		d		99,8	h	P. 905
15	trans-B-2	Phillips 99				99,8	h	P. 909
16	cis-P-2	MCB				99,4	a	P. 814 et 815
17	trans-P-2	(cis + trans)		B	25°	99,95	a	P. 818
18	trans-Hx-2	Phillips 95		e	25°	99,5	a	P. 1057
19	trans-Hx-2	(cis + trans)		A	25°	99,5	a	P. 704
20	cis-Hp-2	Phillips 99		g	25°	99,7	a	D. 2790
		(cis + trans)		e	40°	> 99,8	a	
21	cis-Me-4-P-2	Phillips 95		e	25°	> 99,8		P. 929
22	cis-diMe-4,4-P-2	NBS				99,79		
						± 0,11		

23	<i>cis</i> -Hx-3	NBS					
24	<i>cis</i> -Hp-3	Phillips 95 (<i>cis</i> + <i>trans</i>)	1/CA 2/CA	c a	40° 40°	99,87 ± 0,08 > 99,8	P. 936
25	Me-2-B-2	Phillips 99	CA	a	25°	> 99,8	P. 361
26	Me-2-P-2	K. and K.	CA	a	25°	> 99,6	P. 708
27	<i>cis</i> -Me-3-P-2	NBS				99,85 ± 0,08	P. 720
28	<i>trans</i> -Me-3-P-2	NBS				99,86 ± 0,09	P. 1 061
29	<i>tri</i> Me-2,4,4-P-2	Phillips 95	CA	d	35°	> 99,8	P. 824
30	<i>di</i> Me-2,3-B-2	K. and K.	CA	a	25°	> 99,8	P. 1 684
31	<i>cyclo</i> -Hx	Phillips 99	CA	a	25°	99,9	P. 697

(1) Abréviations utilisées : Me = méthyle; B = butène; P = pentène; Hx = hexène et Hp = heptène.
 (2) Produits donnés par Mrs Hélin et Coussemant (Institut Français du Pétrole), que nous sommes heureux de remercier.

(3) Abréviations utilisées : Phillips 95 = produit Phillips Petroleum Cy, pureté min. garantie 95 %.
 NBS : produit du National Bureau of Standards, USA, de pureté garantie.

(4) Nous donnons la méthode utilisée, la colonne de chromatographie et la température :
 1/D = distillation.

2/CP : chromatographie avec appareil préparatif (voir chap. III).

A = colonne de 6 m de 40 % nitrate d'argent + éthylénéglycol.

B = colonne de 8 m de 20 % de diméthylsulfolane.

3/CA = chromatographie avec appareil analytique :

a = colonne de 15 m, Ø 4 mm, 25 % oxydipropionitrile.

b = — 6 m, Ø 4 mm, 40 % —

c = — 3 m, Ø 4 mm, 25 % succinate de diéthylénéglycol.

d = — 15 m, Ø 4 mm, 20 % —

e = — 1,5 m, Ø 8 mm, 40 % NO₃Ag + éthylénéglycol.

f = — 2 m Ø 4 mm, 30 % NO₃Ag + tétraéthylénéglycol.

g = — 6 m, Ø 4 mm, 20 % diméthylsulfolane.

h = — 6 m, Ø 6 mm, 20 % oxydipropionitrile.

le support solide est toujours de la brique Johns-Manville C 22.

(5) Pureté exprimée en moles pour cent. Conditions de l'analyse par méthode C A (voir ci-dessus).

(6) P. 530 = spectre A.P.I. N° 530; D 2 790 = spectre D.M.S. N° 2 790.

TROISIÈME PARTIE

RÉACTIVITÉ DES DOUBLES LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES

CHAPITRE V

RÉSULTATS CINÉTIQUES

Les oléfines choisies pour ce travail ont toutes été étudiées dans les mêmes conditions opératoires que nous avons appelées « conditions standard » :

méthanol + 0,2 mole l^{-1} de bromure de sodium à 25,00°.

Toutes les constantes de vitesse du second ordre k_2 ont été mesurées par la méthode du Concentrostat, à l'exception de celles de l'éthylène et du propène.

I. MESURE DES CONSTANTES DE VITESSE k_2 DE L'ÉTHYLÈNE ET DU PROPÈNE.

a) Difficultés rencontrées pour les mesures avec le Concentrostat.

L'éthylène et le propène sont les deux oléfines les plus volatiles. Leurs solutions dans le méthanol sont donc les moins stables. L'éthylène est également le composé le moins réactif et le propène l'est à peine plus, si bien que, même utilisant la concentration en brome la plus forte que nous puissions obtenir avec le Concentrostat, les constantes du premier ordre k_1 à mesurer sont très faibles. La réaction dure trop longtemps et la vitesse d'évaporation de l'oléfine n'est pas négligeable.

Une autre méthode de mesure plus classique (par dosage chimique) a été préférée. Elle permet d'augmenter la vitesse de réaction grâce à l'emploi de concentrations en brome plus élevées.

b) *Méthode de mesure utilisée* [37]. — On prépare une solution de brome dans du méthanol additionné de bromure de sodium (0,2 mole l⁻¹) et on en remplit presque complètement trois tubes à essai bien bouchés avec des quantités connues par pesée. Le tube n° 3 est placé dans un thermostat à 25,00°.

Le tube n° 1 sert à déterminer la concentration initiale en brome $[\text{Br}_2]_0$ en versant son contenu (la petite quantité de solution résiduelle est connue par pesée) dans une solution d'acide arsénieux en excès et de titre connu. On dose cet excès par iodométrie en déterminant le point équivalent par ampérométrie.

Indépendamment on prépare une solution d'oléfine conservée dans le thermostat dans un récipient bien bouché sans air. Avec une seringue précise et étanche (Hamilton) on en introduit rapidement des volumes connus dans les tubes n° 2 et 3, tels que la concentration en oléfine dans le tube n° 2 soit environ égale à $[\text{Br}_2]_0/2$ et dans le tube n° 3 environ égale à $[\text{Br}_2]_0$. Le volume de la solution d'oléfine représente 2 à 4 % du volume de la solution de brome; la correction nécessaire est effectuée.

Le tube n° 2 sert à déterminer la concentration initiale en oléfine $[\text{Ol}]_0$. Quand toute l'oléfine a disparu (1 à 2 heures = t_∞) on verse le contenu du tube dans une solution d'acide arsénieux en excès dosé comme ci-dessus, ce qui donne $[\text{Ol}]_0$.

Pour la mesure cinétique proprement dite, on verse au temps t_m , le contenu du tube n° 3 dans une solution d'acide arsénieux en excès. On en déduit les concentrations $[\text{Br}_2]_m$ et $[\text{Ol}]_m$ au temps t_m .

La constante k_2 peut ainsi être calculée :

$$k_2 = \frac{2,303}{t_m[[\text{Ol}]_0 - [\text{Br}_2]_0]} \log \left[\frac{[\text{Ol}]_0}{[\text{Br}_2]_0} - \log \frac{[\text{Ol}]_m}{[\text{Br}_2]_m} \right].$$

c) *Résultats*. — Les résultats obtenus pour l'éthylène et le propène sont rassemblés dans le tableau VIII, avec les pourcentages de transformation de l'oléfine et du brome atteints au temps t_m .

Remarque. — Cette méthode par « dosage » permet de vérifier les résultats obtenus par la méthode du « Concentrostat » dans leur domaine d'utilisation commun. Les mêmes valeurs ont été trouvées, aux erreurs expérimentales près, en particulier pour le butène-1 plus réactif et moins volatil que le propène, et à fortiori pour les autres butènes beaucoup plus réactifs.

TABLEAU VIII

Mesure des Constantes de vitesse k_2 de l'éthylène et du propène.

a) Éthylène.

n°	$10^3 \cdot [\text{Br}_2]_0$ (mole l ⁻¹)	% de transfor- mation du brome	$10^3 \cdot [\text{Ol}]_0$ (mole l ⁻¹)	% de transfor- mation de l'oléfine	t_m	k_2
1	1,598	24	1,079	36	10,07	32,1
2	1,412	28	1,424	28	8,70	31,2
3	1,378	38	1,355	38	15,40	30,1
4	1,397	55	1,680	46	22,81	29,9
5	1,716	26	1,066	41	11,34	31,8
6	1,717	33	1,031	55	20,50	28,1
7	1,711	47	1,230	65	31,16	29,7
k_2 (moyenne) = 30,3 l mole ⁻¹ mn ⁻¹ } (erreur max = 7,6 %) (erreur moy = 3,6 %)						

b) Propène.

n°	$10^5 \cdot [\text{Br}_2]_0$	% brome	$10^5 \cdot [\text{Ol}]_0$	% oléfine	t_m	k_2
1	6,026	17	1,562	62	10,35	1 760
2	5,841	27	2,884	56	9,58	1 950
3	5,841	33	2,884	68	13,42	1 810
4	7,005	31	3,401	63	9,13	1 920
5	7,005	39	3,401	81	17,20	1 860
6	5,384	30	2,072	78	20,22	1 750
k_2 (moyenne) = 1 840 l mole ⁻¹ mn ⁻¹ } (erreur max. = 6,0 %) (erreur moy. = 3,7 %)						

II. MESURE DES CONSTANTES DE VITESSE k_2 DE 29 AUTRES OLÉFINES ALIPHATIQUES.

Par la méthode du Concentrostat, nous avons mesuré les constantes de vitesse k_2 de 29 autres oléfines aliphatiques.

Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau IX. Pour simplifier leur présentation, nous donnons (colonnes de droite) les véritables valeurs des constantes k_2 calculées comme moyennes arithmétiques de plusieurs déterminations (nombre d'essais et erreurs moyennes indiqués).

TABLEAU IX
Constantes de vitesse de bromation des oléfines aliphatiques.

Oléfine		10 ⁷ [Br ₂]	10 ² k ₁	n°	Nom de l'oléfine (2)	k ₂ (moyenne)	Erreur moyenne %	Nb essais
Intr.	10 ⁷ [OI] ₀							
Valeurs approximatives						Valeurs exactes		
				1	Éthylène (1)	3,03 . 10	3,6	7
Oléfines monosubstituées.								
S	890 à 3 200	230	6,6	2	Propène (1)	1,84 . 10 ³	3,7	6
P	1 500	180	3,8	3	B-1	2,90 . 10 ³	0,9	4
P	2 200	200	4,0	4	P-1	2,09 . 10 ³	1,7	3
S	2 300 à 3 300	300	5,1	5	Hx-1	1,99 . 10 ³	1,5	3
P	2 200	300	2,8	6	Me-3-B-1	1,70 . 10 ³	1,7	6
P	2 300	220	2,2	7	Me-3-P-1	9,25 . 10 ²	0,1	3
P	190 à 5 500	270	2,1	8	Me-4-P-1	9,94 . 10 ²	1,3	5
P	4 500	240 à 320	0,83 à 1,1	9	di Me-3,3-B-1	8,02 . 10 ²	1,4	5
				10	di Me-4,4-P-1	3,46 . 10 ²	1,3	4
Oléfines disubstituées asymétriques.								
S	120 à 200	18 à 64	29 à 104	11	iso-B	1,64 . 10 ⁵	1,5	5
P	170 à 1 200	15 à 24	41 à 64	12	Me-2-B-1	2,68 . 10 ⁵	1,1	8
P	230	120	6	13	tri Me-2,4,4-P-1	5,01 . 10 ³	1,8	4
Oléfines disubstituées symétriques.								
S	600	63 à 83	50 à 66	14	cis-B-2	7,87 . 10 ⁴	1,5	12
S	1 000	80	40	15	trans-B-2	5,08 . 10 ⁴	1,1	5
P	750	50	60	16	cis-P-2	1,26 . 10 ⁵	1,9	4
P	600 à 1 000	50	40	17	trans-P-2	7,99 . 10 ⁴	1,4	3
P	1 200	55	48	18	cis-Hx-2	8,75 . 10 ⁴	1,1	5
P	1 200	58	30	19	trans-Hx-2	5,15 . 10 ⁴	0,5	3
P	900	66	65	20	cis-Hp-2	9,81 . 10 ⁴	0,8	5
P	350	74	34	21	cis-Me-4-P-2	4,64 . 10 ⁴	0,8	5
P	250	34 à 73	13 à 28	22	cis-di Me-4,4-P-2	3,90 . 10 ⁴	1,2	4
P	350	16	31	23	cis-Hx-3	1,95 . 10 ⁵	1,1	3
P	400	33 à 50	43 à 65	24	cis-Hp-3	1,30 . 10 ⁵	2,1	5

Oléfine		10 ⁷ [Br ₂]	10 ² k ₁	n ^o	Nom de l'oléfine (2)	k ₂ (moyenne)	Erreur moyenne %	Nb essais
Intr.	10 ⁷ [OI] ₀							
Valeurs approximatives				Valeurs exactes				
Oléfines trisubstituées.								
S	17	2,2 à 3,3	60 à 92	25	Me-2-B-2	2,76 · 10 ⁶	1,5	4
S	12	1,2 à 1,6	54 à 77	26	Me-2-P-2	4,75 · 10 ⁶	2,3	5
S	15	1,3 à 2,1	50 à 74	27	cis-Me-3-P-2	3,60 · 10 ⁶	4,5	6
S	7 à 14	1,6 à 3,4	57 à 114	28	trans-Me-3-P-2	3,57 · 10 ⁶	3,4	6
S	23	3,7	30	29	triMe-2,4,4-P-2	8,23 · 10 ⁵	4,1	10
Oléfine tétrasubstituée.								
S	3,7 à 6,1	1,7 à 4,0	500 à 1 060	30	diMe-2,3-B-2	2,8 · 10 ⁷	3,8	4
Cyclo-oléfine.								
P	150 à 8 200	52 à 117	25 à 55	31	cyclo-Hx	4,71 · 10 ⁴	1,0	13
Concentrations exprimées en moles l ⁻¹ et temps en mn. (1) Pour l'éthylène et le propène, nous avons utilisé la méthode de mesure décrite au § I. (2) Abréviations utilisées : Me = méthyl; B = butène; P = pentène; Hx = hexène; Hp = heptène.								

Cependant sur le plan expérimental, des indications relatives aux valeurs de k₁, [OI]₀ et [Br₂] utilisées sont fournies sous une forme simplifiée (colonnes de gauche) : les valeurs sont arrondies à 10 % près. Sinon il aurait fallu donner toutes les vraies valeurs de tous les essais. Ainsi dans le cas du méthyl-2 butène-1, dont le détail des essais a été donné précédemment (voir tableau III, p. 27) il figure seulement :

$$\begin{aligned}
 [\text{OI}]_0 &= 0,170 \text{ à } 1,20 \cdot 10^{-4} \text{ mole l}^{-1}, \\
 [\text{Br}_2] &= 1,5 \text{ à } 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mole l}^{-1}, \\
 k_1 &= 0,41 \text{ à } 0,64 \text{ mn}^{-1}.
 \end{aligned}$$

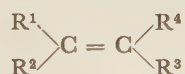
Lorsque dans une série de mesures l'une de ces grandeurs n'a pas varié de plus de 10 %, une seule valeur est indiquée.

Le mode d'introduction de l'oléfine dans le milieu réactionnel, soit sous forme pure (P) avec une seringue, soit en solution (S) dans le méthanol est également donné. Dans ce dernier cas (S), la quantité injectée est inférieure à 0,10 ml pour pouvoir négliger la dilution. Cette solution est utilisée dans le cas des oléfines gazeuses et dans le cas des oléfines très réactives, car la quantité est alors tellement faible (quelques μg) que même une seringue de 1 μl ne convient plus.

CHAPITRE VI

RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET LA RÉACTIVITÉ DES OLÉFINES

Dans ce chapitre nous nous proposons d'étudier d'abord, à partir des résultats cinétiques précédents, l'influence de la structure sur les constantes de vitesse de bromation des oléfines. Les conclusions obtenues sur les effets des quatre substituants de la double liaison



fourniront les hypothèses de départ pour relier les constantes de vitesse des oléfines par une équation du type Ingold-Taft.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous tirerons les conclusions sur les relations d'énergie libre qui permettent de définir une échelle de réactivité des oléfines, valable pour toutes les réactions d'addition électrophile.

En plus des résultats généraux, ainsi obtenus grâce à l'éventail de réactivité complet couvert par notre méthode de mesure, l'étude des cas particuliers permet de mettre en évidence certains effets structuraux, même très faibles, grâce à la précision obtenue sur les résultats.

A. Influence de la structure des oléfines sur leur réactivité.

L'intervention des différents facteurs structuraux relatifs à l'environnement d'une double liaison sur sa réactivité est très complexe. Le centre réactif est formé de deux carbones doublement liés qui peuvent porter quatre substituants. Il existe de nombreuses possibilités

de structure, et par conséquent les diverses influences sont difficiles à séparer exactement.

Pour simplifier, et en tenant compte d'une part des observations quelquefois divergentes sur les diverses réactions d'addition possibles et d'autre part de nos résultats, il nous a paru commode de distinguer trois sortes d'influences ⁽⁶⁾ :

— *le degré de substitution* : une oléfine sera dite *mono*, *di*, *tri*, ou *tétra*-substituée si un, deux, trois ou quatre atomes d'hydrogène de l'éthylène sont remplacés par des groupes alcoyles.

— *la nature des substituants*.

— *la position relative des substituants de la double liaison*.

I. INFLUENCE DU DEGRÉ DE SUBSTITUTION.

Le nombre de substituants de la double liaison est de loin le facteur qui a la plus grande influence sur la réactivité.

Après un bref rappel des résultats bibliographiques, nous étudions quelle influence a, dans notre cas, la substitution progressive des hydrogènes de l'éthylène par des groupes méthyles.

a) *Partie bibliographique*. — Les premières études, que l'on peut considérer encore à l'heure actuelle comme les plus complètes, sont dues à C. K. Ingold [38, 39]. Celui-ci a pu ainsi mettre en évidence le caractère électrophile de l'addition du brome facilitée par les substituants donneurs d'électrons. Il a mesuré par une méthode compétitive (voir introduction) les vitesses d'addition relative du brome sur des oléfines dans le chlorure de méthylène à — 78° et a obtenu la seule échelle complète de réactivité connue à ce jour (tableau X).

Il a ainsi montré que :

— la vitesse augmente avec le degré de substitution.

— le tétraméthyléthylène est plus réactif que l'isobutène, car la polarisabilité des électrons de la double liaison y est plus grande et joue un rôle plus important que leur polarisation.

— l'état de polarisation des électrons a néanmoins une certaine influence puisque l'introduction de deux groupes méthyles pour donner un composé dissymétrique augmente plus la réactivité que lorsque ces deux groupes méthyles conduisent à un composé symétrique [39].

⁽⁶⁾ En particulier la relation linéaire d'énergie libre du type Ingold-Taft sera basée uniquement sur l'étude quantitative des deux premières influences.

TABLEAU X

*Vitesses d'addition relative du brome
sur les oléfines méthylées selon C. K. Ingold [39].*

Oléfine	Vitesse relative
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	1,0
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	2,0
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5,5
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10,4
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	14,0

P. W. Robertson a mesuré par une méthode directe, et non plus compétitive, des constantes de vitesse d'addition, dans l'acide acétique, du chlore et du brome sur des composés éthyléniques à réactivité relativement faible (un substituant attracteur d'électrons diminue la vitesse).

En substituant dans un alcène complexe l'un des atomes d'hydrogène des deux carbones doublement liés par un groupement méthyle, il a constaté que la vitesse était multipliée par un facteur plus élevé que celui déterminé par C. K. Ingold. Dans des substitutions successives des hydrogènes, ces facteurs d'augmentation de la vitesse restent cependant toujours du même ordre de grandeur : environ 60 pour le chlore [40] et environ 30 pour le brome [41].

P. W. Robertson [41, 42] a attiré l'attention sur les grandes différences qui existent entre les rapports des vitesses mesurées par une méthode compétitive et celles mesurées par une méthode directe. Dans le premier cas, il y a resserrement de l'éventail des réactivités.

Par une méthode directe, J. R. Atkinson et R. P. Bell [43] ont obtenu dans l'eau, une augmentation de vitesse de 42 en passant de l'éthylène au propène, et seulement de 1,7 en passant du propène à l'isobutène. Dans l'eau, la deuxième substitution a donc un effet beaucoup plus faible que la première. Ceci est surprenant, si on compare ce résultat à ceux, très homogènes, obtenus par C. K. Ingold dans le chlorure de méthylène, par P. W. Robertson dans l'acide acétique et par nous-mêmes dans le méthanol.

b) *Résultats expérimentaux concernant les oléfines méthylées.* — Dans le tableau XI nous avons regroupé les résultats concernant l'éthylène et les 6 oléfines méthylées, ainsi que les différentes vitesses relatives.

TABLEAU XI

Vitesses d'addition du brome sur l'éthylène et les 6 oléfines méthylées.

	Oléfine	k_2 (l mole ⁻¹ mn ⁻¹)	Vitesses relatives			
0	CH ₂ = CH ₂	30,3	1			
1	CH ₂ = CH — CH ₃	1 840	61	1		
2	CH ₃ \ CH = CH / CH ₃	78 700	2 600	43	1	
	CH ₃ \ CH = CH / CH ₃	50 800		28		
	CH ₂ = C \ CH ₃ / CH ₃	164 000		89		
3	CH ₃ \ CH = C \ CH ₃ / CH ₃	2 760 000	91 000		35	1
4	CH ₃ \ C = C \ CH ₃ / CH ₃ CH ₃	28 000 000	925 000			10

On peut constater que :

1) En remplaçant successivement les quatre atomes d'hydrogène de l'éthylène par quatre groupements méthyles, on assiste à une augmentation progressive des vitesses de réaction. *Elles sont multipliées successivement par 61-43-35 et 10, lorsqu'on passe d'un terme donné au terme supérieur et à condition de ne retenir que le cis-butène-2 dans le seul cas ambigu de la disubstitution.*

En choisissant le *cis*-butène-2 on obtient une progression continue. Ce choix sera également justifié par la suite, car nous verrons d'une part que l'empêchement stérique est moindre dans l'isomère *cis* que dans l'isomère *trans*, et d'autre part, que les effets inductifs des

deux méthyles sont mieux répartis dans l'isomère *cis* (et l'isomère *trans*) que dans l'isobutène. Ce dernier corps est plus réactif parce qu'il possède une polarisation permanente. Les oléfines trisubstituées sont donc mieux comparables au *cis*-butène-2 qu'aux deux autres isomères.

2) Dans le méthanol les vitesses relatives, mesurées par une méthode directe, sont considérablement plus élevées que celles obtenues par C. K. Ingold dans le chlorure de méthylène (à l'aide d'une autre méthode) et sont encore supérieures à celles déterminées par P. W. Robertson dans l'acide acétique : nous y reviendrons par la suite (voir p. 74) pour tenter de lier les deux séries complètes de résultats par une relation linéaire d'énergie libre.

c) *Cas des oléfines possédant des substituants autres que le méthyle.* — Lorsqu'on remplace un hydrogène par un groupe méthyle dans une oléfine possédant déjà un ou plusieurs substituants autres que des méthyles, les vitesses relatives obtenues peuvent être très différentes de celles observées ci-dessus, en particulier lorsque ce substituant inchangé est un groupement ramifié. A l'aide des valeurs du tableau IX, nous avons ainsi calculé les vitesses relatives suivantes :

Oléfine de départ	Transformée en	Vitesse relative
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{---CH}=\text{CH}_2$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{---CH}=\text{CH}\text{---CH}_3$	27 (au lieu de 43)
$\text{néo-C}_5\text{H}_{11}\text{---CH}=\text{CH}_2$	$\text{néo-C}_5\text{H}_{11}\text{---C}=\text{CH}_2$ CH_3	14 (au lieu de 89)
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{---CH}=\text{CH}\text{---CH}_3$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{---CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	21 (au lieu de 35)

d) *Conclusion partielle.* — Les résultats précédents sur les oléfines méthylées peuvent être expliqués :

— soit en envisageant une additivité des effets inducteurs des substituants, contrebalancée par l'intervention d'un effet de sens opposé, effet stérique par exemple;

— soit en considérant que les effets des substituants s'atténuent progressivement lors de leur sommation.

Cependant les résultats de l'étude des oléfines portant des substituants encombrants semblent s'expliquer seulement par l'intervention d'un effet stérique, ce qui est en faveur de la première hypothèse. Celle-ci sera encore plus nettement précisée par les résultats consignés dans les paragraphes suivants.

II. INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS.

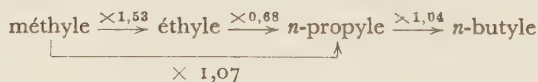
L'influence globale spécifique d'un groupe alcoyle peut être déterminée en gardant fixe le degré de substitution et la position relative des substituants des oléfines.

a) *Partie bibliographique.* — Les deux seuls résultats de la littérature sont dûs à P. W. Robertson [41] et ont été obtenus dans l'acide acétique. En remplaçant un groupement *n*-butyle par des groupements *t*-butyle ou *néo*-pentyle, ce chercheur a constaté des diminutions de la constante de vitesse de bromation dans des rapports de 0,7 et 0,1 respectivement.

Dans ce qui suit, nous distinguerons deux cas : celui des groupes *n*-alcoyles et celui des groupes ramifiés.

b) *Examen semi-quantitatif des résultats expérimentaux concernant les groupes n-alcoyles.* — Parmi les oléfines étudiées, il existe neuf couples dans lesquels l'une peut être considérée comme issue de l'autre par remplacement d'un groupe méthyle par un groupe éthyle (1 couple parmi les oléfines monosubstituées, 5 parmi les disubstituées et 3 parmi les trisubstituées). Les vitesses relatives varient assez peu, de 1,30 à 1,73, et la valeur moyenne est 1,53.

Nous pouvons calculer de la même façon le facteur d'augmentation des vitesses pour d'autres substituants que les groupes méthyle et éthyle.



Il apparaît que :

— Chaque groupe *n*-alcoyle semble avoir un effet spécifique, constant et indépendant de la structure de l'oléfine, dans les limites considérées ci-dessus, c'est-à-dire lorsque un seul au plus des 4 substituants de la double liaison est plus grand que le groupe éthyle.

— En outre cet effet est additif dans ces limites, puisqu'on peut substituer successivement par exemple les deux méthyles du *cis*-butène-2 par deux éthyles et observer les facteurs successifs sensiblement égaux 1,60 et 1,55.

— Le groupe éthyle a un effet accélérateur très grand par rapport aux autres.

Il ne semble pas qu'on puisse attribuer cet effet du groupe éthyle à l'hyperconjugaison. Celle-ci serait effectivement moins importante pour un substituant éthyle que pour un substituant méthyle, mais serait la même que pour un *n*-propyle ou un *n*-butyle. Cet effet accélérateur est sans doute provoqué par l'effet inductif du groupe éthyle plus important que celui du méthyle, les effets stériques de ces 2 groupes étant très voisins. Le groupe *n*-propyle a un effet inductif encore plus élevé que l'éthyle, mais par contre son effet stérique plus important serait la cause de la diminution de vitesse de bromation constatée.

c) *Examen semi-quantitatif des résultats expérimentaux concernant les substituants ramifiés.* — Le remplacement d'un substituant *n*-alcoyle par un autre ramifié, conduit à une diminution de la vitesse de réaction. On peut encore chiffrer celle-ci par le rapport k_r des deux constantes de vitesse. Les vitesses relatives k_r sont rapportées au substituant méthyle :

$$k_r = \frac{k \text{ (oléfine avec groupe ramifié)}}{k \text{ (oléfine avec groupe méthyle)}}$$

En particulier, dans le cas des substituants *t*-butyle et *néo*-pentyle (oléfines monosubstituées) nous avons retrouvé des valeurs assez proches de celles mesurées par P. W. Robertson dans l'acide acétique : 0,44 et 0,19 au lieu de 0,7 et 0,1 respectivement.

Ce rapport n'est pas nécessairement constant lorsque le degré de substitution de l'oléfine varie; sa variation peut être utilisée pour montrer l'influence générale des actions intramoléculaires des divers groupes. Cependant ce phénomène que nous allons mettre en évidence n'avait pas encore été signalé.

Les valeurs du tableau IX permettent de calculer les vitesses relatives k_r pour différents degrés de substitution (D.S.) :

Groupe <i>néo</i> -pentyle	$\left\{ \begin{array}{l} k_r = 0,19 \text{ pour D.S.} = 1 \\ k_r = 0,031 \text{ pour D.S.} = 2 \text{ (dissymétrique)} \end{array} \right.$
Groupe <i>t</i> -butyle	$\left\{ \begin{array}{l} k_r = 0,44 \text{ pour D.S.} = 1 \\ k_r = 0,50^+ \text{ pour D.S.} = 2 \text{ (cis)} \end{array} \right.$
Groupe <i>s</i> -butyle	$\left\{ \begin{array}{l} k_r = 0,30 \text{ pour D.S.} = 3 \\ k_r = 0,50 \text{ pour D.S.} = 1 \end{array} \right.$
Groupe <i>iso</i> -butyle	$\left\{ \begin{array}{l} k_r = 0,54 \text{ pour D.S.} = 1 \\ k_r = 0,81 \text{ pour D.S.} = 1 \end{array} \right.$
Groupe <i>iso</i> -propyle	$\left\{ \begin{array}{l} k_r = 0,81 \text{ pour D.S.} = 1 \\ k_r = 0,53 \text{ pour D.S.} = 2 \text{ (cis)}. \end{array} \right.$

On peut constater que l'introduction d'un groupe ramifié provoque la désactivation de l'oléfine et que cet effet désactivateur croît avec le degré de substitution (à une exception près, indiquée +).

Par conséquent, on peut penser que les substituants ramifiés présentent des effets stériques qui provoquent le ralentissement de la vitesse de réaction et qui jouent en sens inverse des effets inducteurs. Il y aurait ainsi *un effet stérique propre à chaque radical alcoyle*.

L'accroissement de l'effet désactivateur avec le degré de substitution peut être expliqué en faisant intervenir *un effet stérique global de l'ensemble de la molécule*. Cet effet global est une fonction complexe des effets stériques des groupes et des interactions entre groupes. Il s'ajoute aux effets stériques propres à chacun des alcoyles et peut être négligeable dans certains cas (en particulier lorsque ces groupes sont peu encombrants).

III. INFLUENCE DE LA POSITION RELATIVE DES SUBSTITUANTS.

L'influence de la position relative des substituants d'une oléfine est très sensible lorsque deux substituants seulement interviennent. Pour le montrer nous allons surtout étudier les oléfines disubstituées symétriques (influence de l'isomère géométrique) et dissymétriques. Le cas des oléfines trisubstituées sera également étudié.

1) *Cas des isomères géométriques cis-trans.*

a) *Partie bibliographique.*

Dans la majorité des réactions d'addition sur une double liaison, l'isomère *cis* est plus réactif que l'isomère *trans*.

Pour simplifier l'exposé, nous poserons ⁽¹⁾ :

$$r_1 = k(cis)/k(trans).$$

Dans le cas de l'halogénéation, r_1 est compris entre 1 et 5 [44 à 48]. Pour un grand nombre d'autres réactions d'addition on trouve également $r_1 > 1$, par exemple pour l'addition des peracides [49 à 52], du disiamylborane [53, 54], du chlorocarbène [55], des radicaux trichlorométhyle [56], méthyle [57] et trifluorométhyle [58].

Quelques réactions font exception : l'addition de l'oxygène atomique [59] ($r_1 = 0,84$), du dichlorocarbène [60] ($r_1 = 0,64$),

⁽¹⁾ *Remarque.* — r_1 est encore une constante de vitesse relative, mais nous avons choisi ce symbole pour éviter toute confusion avec le k_r du paragraphe précédent. r_1 (ainsi que r_2 et r_3 , ci-dessous) correspond à une répartition différente des mêmes groupes autour de la double liaison, alors que k_r correspond à un remplacement d'un substituant par un autre.

de l'acide performique [61, 62] sur les cyclononènes et cyclodécènes ($r_1 = 0,125$) et du radical trifluorométhyle [63] sur les dichloroéthylènes ($r_1 = 0,52$) et sur le maléate et le fumarate d'éthyle ($r_1 = 0,31$).

Pour la réaction de Prins, r_1 est égal à 1,72 pour les butènes-2 et à 0,29 pour les β -méthylstyrènes [64].

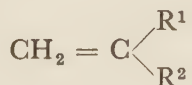
b) *Résultats expérimentaux.*

Pour les *cis* et *trans*-butènes-2, pentènes-2 et hexènes-2 la différence de réactivité est très nette et nous trouvons $r_1 = 1,55$ -1,58 et 1,70 respectivement, alors que les *cis* et *trans*-méthyl-3 pentènes-2 ont la même affinité pour le brome ($r_1 = 1,0$).

Il semble qu'on puisse attribuer la plus grande réactivité de l'isomère *cis* à un effet stérique, puisque la double liaison présente un côté très dégagé permettant une approche plus facile du brome. A l'appui de cette hypothèse, on peut remarquer que pour les oléfines disubstituées, le rapport r_1 augmente avec la taille des substituants et que les oléfines trisubstituées par des groupes assez peu différents (méthyle et éthyle) ont même réactivité; il n'existe plus dans ce dernier cas de structure nettement privilégiée.

2) *Cas des oléfines disubstituées dissymétriques.*

Afin de simplifier le texte, nous convenons d'appeler oléfines *iso*-disubstituées les hydrocarbures de formule générale



par analogie avec le premier terme de la série, l'isobutène. Ces composés ont une réactivité différente de celles des isomères *cis* et *trans*. Nous poserons :

$$r_2 = \frac{k(\text{iso})}{k(\text{trans})} \quad \text{et} \quad r_3 = \frac{k(\text{iso})}{k(\text{cis})}.$$

a) *Partie bibliographique.*

Pour l'ensemble des réactions d'addition (électrophile et radicalaire) sur des composés éthyléniques, les rapports r_2 et r_3 prennent des valeurs très diverses.

Cependant si on ne considère que les réactions d'addition électrophile, on constate qu'en général r_2 et r_3 sont supérieurs à 1; il en est ainsi, par exemple, dans l'addition de l'oxygène atomique [59, 65], de l'acide peracétique [51, 66], du dichlorocarbène [60] et du radical

trifluorométhyle [58]. L'addition de l'ozone en absence d'oxygène [67] fait exception ($r_2 = 0,45$ et $r_3 = 0,50$).

b) *Résultats expérimentaux.*

Les rapports r_2 et r_3 trouvés sont supérieurs à 1 et sensiblement égaux pour les deux cas considérés :

Isobutène pour lequel $r_2 = 3,23$ et $r_3 = 2,08$
Méthyl-2 butène-1 pour lequel $r_2 = 3,33$ et $r_3 = 2,11$

L'isomère *iso* est environ 2 fois plus réactif que l'isomère *cis* et 3 fois plus que l'isomère *trans*.

L'explication a été fournie par C. K. Ingold [39]. Dans l'isomère *iso*, les effets inducteurs des deux groupes alcoyles s'ajoutent et la molécule prend une polarisation permanente importante, tandis que dans les *cis*- et *trans*-oléfines disubstituées, ces effets se neutralisent en partie ou totalement. Seuls subsistent alors les effets inductomères.

IV. CONCLUSION SUR L'INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA RÉACTIVITÉ.

En étudiant l'influence du degré de substitution des oléfines, nous avons montré qu'il n'y a pas d'effet global additif lié à chaque substituant introduit. Certes, la réactivité s'accroît avec le remplacement progressif des quatre atomes d'hydrogène de l'éthylène par des groupes méthyles, mais le facteur d'augmentation, lié à chaque substitution, diminue continûment [61, 43, 35 et 10].

Or chaque substituant peut présenter a priori trois sortes d'effets différents [68] dans le cas de l'addition électrophile du brome : un effet inducteur, un effet stérique et un effet d'hyperconjugaison.

Si on compare l'effet inducteur σ^* [68 a] des groupes alcoyles à leur « effet global » sur la réactivité de la double liaison (exprimé par exemple par la vitesse relative k_r des oléfines monosubstituées correspondantes, par rapport au propène), on obtient deux séries complètement différentes :

R — σ^* k_r	CH ₃ 0,000 1,00	C ₂ H ₅ 0,100 1,58	<i>n</i> -C ₃ H ₇ 0,115 1,14	<i>iso</i> -C ₄ H ₉ 0,125 0,54	<i>n</i> -C ₄ H ₉ 0,130 1,08
R — σ^* k_r	<i>néo</i> -C ₅ H ₁₁ 0,165 0,19	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ 0,190 0,92	<i>s</i> -C ₄ H ₉ 0,210 0,50	<i>t</i> -C ₄ H ₉ 0,300 0,44	

Par ailleurs nous avons montré que *l'hyperconjugaison n'a pratiquement pas d'influence*.

Donc à côté des effets inducteurs, nous pouvons faire l'hypothèse de l'existence d'un effet inverse que nous considérerons, en première approximation, comme un effet stérique. Cette hypothèse sera confirmée dans le paragraphe suivant.

La grande importance de ces *effets stériques* a été mise en évidence et nous avons pu distinguer :

a) L'effet stérique lié à un substituant donné. Il est le seul à exister dans les oléfines monosubstituées.

b) L'effet stérique supplémentaire dû à l'interaction des substituants deux à deux, quelle que soit leur place autour de la double liaison, ce qui correspond à une sorte « d'exaltation » : l'effet stérique total de deux substituants est supérieur à la somme de leurs effets stériques individuels. Cet effet supplémentaire est peu sensible pour deux radicaux *n*-alcoyles, mais est très net lorsque l'un des substituants est ramifié, c'est-à-dire déjà très encombrant par lui-même.

c) L'effet stérique résultant d'une interaction entre deux substituants, compte tenu de leurs positions respectives. Par exemple les isomères *cis*-disubstitués sont moins encombrés que les isomères *trans*.

Quant aux *effets inducteurs* des substituants,

a) Nous avons montré qu'ils sont sensiblement constants et additifs (lorsque le degré de substitution et la position des substituants restent les mêmes), en particulier dans le cas des radicaux *n*-alcoyles.

b) Dans le cas des oléfines *iso*-disubstituées, l'effet inducteur total des deux substituants présente une sorte « d'exaltation » par rapport à la somme de leurs effets inducteurs individuels; les isomères *cis* et *trans* sont mieux équilibrés.

Il ressort de ces conclusions que nous sommes placés dans des conditions à priori favorables (constance et additivité partielles des effets des substituants) pour tenter d'établir une corrélation du type Ingold-Taft, basée sur la séparation quantitative des effets polaires et stériques des substituants.

B. Corrélation réactivité-structure par une équation du type Ingold-Taft.

Après un rappel sommaire sur les relations d'énergie libre, nous montrerons que dans la littérature il n'existe que deux corrélations sur les vitesses d'halogénéation (limitées à 5 composés et 2 substituants)

et qu'il n'y a aucun exemple d'additivité des effets stériques des substituants. Nous généraliserons ensuite le principe des corrélations d'Ingold-Taft pour l'appliquer au cas où plusieurs substituants interviennent par leur effet inducteur et leur effet stérique.

I. RELATIONS LINÉAIRES D'ÉNERGIE LIBRE DU TYPE INGOLD-TAFT.

Pour une série de composés aromatiques subissant la même réaction dans des conditions opératoires identiques, L. P. Hammett [69] a établi la relation :

$$\log (k/k_0) = \rho\sigma$$

dans laquelle k est la constante de vitesse d'un composé de la série, k_0 correspond au corps non substitué, ρ est la constante de la réaction et σ la constante de substituant. Pour une réaction donnée, ρ est constant; seul σ varie et caractérise un substituant donné. Cette relation ne s'applique qu'aux composés aromatiques ayant des substituants en *méta* ou *para* du groupe entrant en réaction.

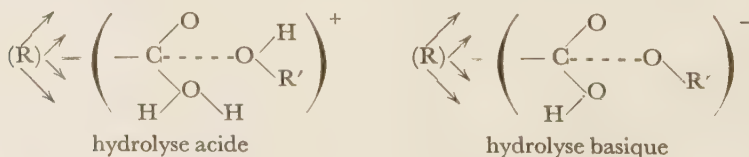
R. W. Taft [68] a étendu le même principe au cas des substituants *ortho* en série aromatique et aux réactions de la série aliphatique. La complexité du problème impose une analyse plus fine qui fait appel, entre autres, à l'effet stérique des substituants. C'est pourquoi il a repris [68 a] l'idée de C. K. Ingold sur la séparation des effets polaires et stériques dans les vitesses d'hydrolyse des esters, soit par catalyse acide k_A , soit par catalyse basique k_B . Pour ces deux séries de réactions, il fait trois hypothèses :

1) L'énergie libre relative d'activation, $\log (k/k_0)$, de ces deux réactions peut être représentée par la somme de trois termes indépendants relatifs aux effets polaires, stériques et de résonance.

2) Pour un composé donné, les effets stériques et de résonance sont les mêmes en hydrolyse basique et en hydrolyse acide.

3) Les effets polaires des substituants sont beaucoup plus importants en hydrolyse basique qu'en hydrolyse acide.

L'hypothèse n° 2 est basée sur le fait que l'état de transition de l'hydrolyse acide ne diffère de celui de l'hydrolyse basique que par deux protons (petits et éloignés du substituant R) :



On peut donc supposer que les interactions stériques du substituant R dans les deux états de transition sont les mêmes.

La résonance peut intervenir, dans l'état initial, entre le substituant R et la fonction ester. Dans les deux états de transition, où le carbone est tétraédrique, elle n'existe plus. Donc l'effet de résonance intervient de la même façon dans les deux hydrolyses.

L'hypothèse n° 3 repose sur les valeurs des constantes de réaction ρ de Hammett des benzoates *m*- et *p*- substitués. Pour la saponification basique ρ est compris entre + 2,2 et + 2,8 ce qui signifie que les effets polaires sont importants. Pour l'hydrolyse acide ρ varie de — 0,2 à + 0,5, valeurs qu'on peut assimiler à zéro si on considère la précision approximative des corrélations d'hydrolyse acide.

Ces hypothèses sont également justifiées par tous les résultats obtenus dans les corrélations réactivité-structure.

R. W. Taft a ainsi pu poser :

$$\begin{aligned} \text{pour l'hydrolyse acide : } & \log (k/k_0)_A = E_s \\ \text{pour l'hydrolyse basique : } & \log (k/k_0)_B = E_s + 2,48 \cdot \sigma^* \end{aligned}$$

Ces 2 relations permettent de définir la constante polaire σ^*

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} [\log (k/k_0)_B - \log (k/k_0)_A]$$

et la constante stérique E_s de chaque substituant. Dans tous les cas le substituant de référence (constante k_0) est le groupe méthyle. Les constantes polaires σ^* sont additives, alors que les constantes stériques E_s ne le sont pas en principe.

Certaines réactions de la série aliphatique peuvent ainsi être représentées par l'équation

$$\log (k/k_0) = \rho^* \cdot \sigma^* + \delta \cdot E_s,$$

dans laquelle ρ^* est la constante polaire de la réaction et δ la constante stérique de la réaction. Dans l'hydrolyse acide des esters $\rho^* = 0$ et $\delta = 1$, et dans l'hydrolyse basique $\rho^* = 2,48$ et $\delta = 1$. Taft cite des réactions pour lesquelles $\delta = 0$ lorsque les effets stériques des substituants n'interviennent pas et d'autres, au contraire, pour lesquelles $\rho^* = 0$ et δ est compris entre + 0,30 et + 6,36.

Dans certains cas il faut faire intervenir d'autres termes représentant les effets d'hyperconjugaison, de résonance... qui sont sans influence dans la bromation des monooléfines aliphatiques.

II. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE.

a) *Relations d'énergie libre concernant l'halogénéation des doubles liaisons (addition).*

Mise à part une relation empirique valable pour un cas très particulier de bromation de stéroïdes [71, 72], il n'existe que deux relations d'énergie libre, toutes deux dues à P.B.D. de la Mare [73].

Ce sont deux relations de Hammett faisant intervenir les constantes de substituants électrophiles σ^+ de H. C. Brown (σ_p^+ pour un substituant en *para* et σ_m^+ en *méta*).

L'une relie les constantes d'addition du chlore sur 5 acides acryliques β -substitués :

$\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \text{COOH}$	R =	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H
	R' =	CH ₃	H	H	H	COOH

$$\log (k/k_0) = \rho^+ \cdot \Sigma \sigma_p^+$$

k_0 concerne l'acide acrylique. La corrélation est bonne pour l'acide acrylique et les deux composés méthylés, mais l'acide *trans*-cinnamique et l'acide maléique ont des constantes k expérimentales qui diffèrent des constantes calculées de + 1,5 et - 0,5 unités logarithmiques.

D'autre part les constantes d'addition du chlore sur 5 acides *trans*-cinnamiques substitués



sont bien représentées par l'équation

$$\log (k/k_0) = \rho^+ \cdot \sigma_m^+ \text{ ou } p^+$$

Dans ce cas, un seul substituant varie et il est très éloigné du centre réactionnel.

P.B.D. de la Mare conclut en reconnaissant que l'utilisation des constantes σ^+ relatives à la substitution aromatique électrophile ne peut avoir qu'un avenir très limité pour les systèmes éthyléniques à structure semblable.

b) Relations d'énergie libre faisant intervenir plusieurs substituants (série aliphatique).

Dans les réactions où plusieurs substituants varient simultanément, seuls les effets inductifs et d'hyperconjugaison ont été envisagés et sont additifs [74 à 76]. On ne trouve aucun exemple faisant intervenir les effets stériques de plusieurs substituants.

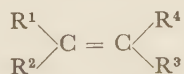
Cependant dans les séries où seuls certains des substituants présentent un effet stérique important, et si la réaction est sensible aux variations d'effet stérique, les valeurs correspondantes sont aberrantes dans une corrélation où cet effet a été négligé et il aurait fallu faire intervenir un terme correctif représentant cet effet. C'est le cas dans la solvolysé des chlorures allyliques $RR'C = CH - CH_2Cl$ pour les substituants *t*-butyle, phényle et chlore [73]; dans l'hydrolyse des acétals $RR'C(OC_2H_5)_2$ pour le groupe *néo*-pentyle [77]; dans la solvolysé des chlorures tertiaires $RR'R''CCl$ pour le groupe *néo*-pentyle, le brome et l'iode [78].

III. RECHERCHE D'UNE CORRÉLATION DES VITESSES D'ADDITION DU BROME AU MOYEN D'UNE ÉQUATION D'INGOLD-TAFT.

a) Hypothèses de calcul.

Nous basant sur les conclusions du § A (p. 64), nous avons fait l'hypothèse que les constantes stériques E_s sont additives à l'intérieur de certaines limites, c'est-à-dire qu'il n'y a pas « exaltation » des effets stériques individuels lorsque deux (ou plus) substituants « peu encombrants » (= hydrogène, méthyle et éthyle) sont présents simultanément (effet stérique *b*) ou lorsqu'il y a un seul substituant « encombrant » (> éthyle). Sont donc éliminées les oléfines ayant deux (ou plus) groupes propyles et supérieurs. D'autre part, parmi les différents isomères disubstitués (*cis*, *trans* et *iso*), seule l'oléfine *cis* est retenue parce que moins polaire que l'*iso* et moins encombrée que la *trans*.

Pour l'établissement des calculs, nous considérons donc la double liaison comme un centre réactionnel global portant quatre substituants dont les effets polaires et stériques sont additifs, si au plus un seul des quatre substituants est « encombrant » (différent de H, méthyle et éthyle) et si on ne considère que les oléfines *cis*. En outre l'effet d'hyperconjugaison est négligé.



Dans l'équation générale d'Ingold-Taft

$$\log k = \log k_0 + \rho^* \cdot \Sigma\sigma^* + \delta \cdot \Sigma E_s. \quad (1)$$

k_0 est la constante de vitesse calculée du tétraméthyléthylène, à déterminer.

$\Sigma\sigma^*$ est la somme des constantes polaires [68 a] des 4 substituants.

ΣE_s est la somme des constantes stériques [68 b] des 4 substituants.

ρ^* est la constante polaire de réaction, à déterminer.

δ est la constante stérique de réaction, à déterminer.

b) Calcul des coefficients $\log k_0$, ρ^* et δ .

Compte-tenu des hypothèses précédentes, vingt-deux oléfines (tableau XII), pour lesquelles nous avons calculé les valeurs $\Sigma\sigma^*$ et ΣE_s , ont pu être retenues. Nous pouvons donc établir vingt-deux équations à trois inconnues : $(\log k_0)_{\text{calc.}}$, ρ^* et δ .

TABLEAU XII
Relation linéaire d'énergie libre du type Ingold-Taft.

n°	Oléfines (non abrégé)	$\Sigma\sigma^*$	ΣE_s	$\log k_{\text{mes.}}$	$\log k_{\text{calc.}}$	$\Delta \log k$
1	Éthylène	1,960	4,96	1,481	1,551	— 0,070
2	Pr	1,470	3,72	3,265	3,029	0,236
3	B-1	1,370	3,65	3,462	3,505	— 9,043
4	P-1	1,355	3,36	3,320	3,310	0,010
5	Hx-1	1,340	3,33	3,299	3,363	— 0,064
6	Me-3-B-1	1,280	3,25	3,230	3,612	— 0,382
7	Me-3-P-1	1,260	2,59	2,966	3,092	— 0,126
8	Me-4-P-1	1,345	2,79	2,997	2,821	0,176
9	di-Me-3,3-B-1 ...	1,170	2,18	2,904	3,190	— 0,286
10	di-Me-4,4-P-1 ...	1,305	1,98	2,539	2,266	0,273
11	cis-B-2	0,980	2,48	4,896	4,507	0,389
12	cis-P-2	0,880	2,41	5,100	4,983	0,117
13	cis-Hx-2	0,865	2,12	4,942	4,788	0,154
14	cis-Hp-2	0,850	2,09	4,992	4,841	0,151
15	cis-Me-4-P-2 ...	0,790	2,01	4,667	5,090	— 0,423
16	cis-di-Me-4,4-P-2	0,680	0,94	4,591	4,668	— 0,077
17	cis-Hx-3	0,780	2,34	5,290	5,459	— 0,169
18	cis-Hp-3	0,765	2,05	5,114	5,264	0,150
19	Me-2-B-2	0,490	1,24	6,441	5,985	0,456
20	cis-Me-3-P-2 ...	0,390	1,17	6,556	6,461	0,095
21	tri-Me-2,4,4-P-2 .	0,190	— 0,30	5,915	6,146	— 0,230
22	di-Me-2,3-B-2 ...	0,000	0,00	7,447	7,463	— 0,016

Abréviations utilisées: Me = méthyle, B = butène, P = pentène, Hx = hexène, Hp = heptène.

La méthode du calcul des valeurs de ces trois inconnues qui satisfont le mieux au vingt-deux équations est la méthode dite de régression multiple [79, 80]. Le problème consiste à trouver les paramètres du plan dont l'équation générale est

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2,$$

en posant :

$$\begin{aligned} y &= \log k, & b_0 &= \log k_0 \\ x_1 &= \Sigma \sigma^*, & b_1 &= \rho^* \\ x_2 &= \Sigma E_s, & b_2 &= \delta. \end{aligned}$$

La valeur expérimentale est y . Les variables sont x_1 et x_2 et les coefficients de corrélation de ces variables sont b_0 , b_1 et b_2 .

On applique une méthode des « moindres carrés » pour obtenir les valeurs de b_0 , b_1 et b_2 telles que la somme des carrés des vingt-deux écarts verticaux entre les valeurs expérimentales y et le plan de régression soit minimum.

On obtient ainsi les valeurs des trois inconnues :

$$\begin{aligned} \rho^* &= -5,428, \\ \delta &= 0,953, \\ \log k_0 &= 7,463, \end{aligned}$$

et l'équation (2)

$$\log k = 7,463 - 5,428 \cdot \Sigma \sigma^* + 0,953 \cdot \Sigma E_s. \quad (2)$$

c) *Valeur de la corrélation obtenue.*

Il existe trois façons différentes de voir comment sont représentées les constantes de vitesse k par l'équation (2) :

1) La méthode de calcul précédente nous donne le coefficient de corrélation multiple R (qui doit être aussi proche de 1 que possible) et la déviation standard δ' (qui doit être minimum).

Nous trouvons :

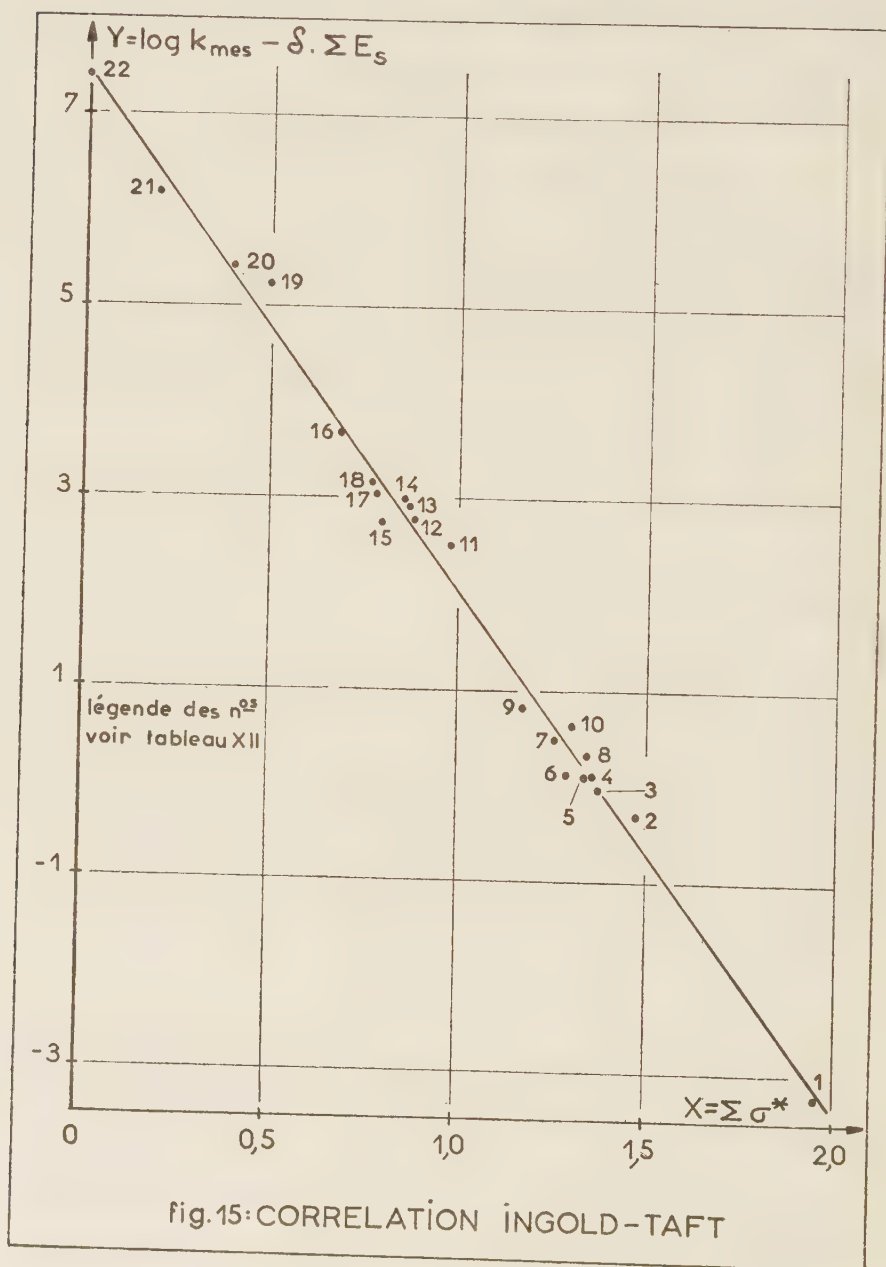
$$\begin{aligned} R &= 0,987, \\ \delta' &= 0,250. \end{aligned}$$

2) L'équation (2) permet de recalculer (tableau XII) les constantes de vitesse, soit $k_{\text{calc.}}$, et l'écart par rapport à la valeur expérimentale est

$$\Delta \log k = \log k_{\text{mes.}} - \log k_{\text{calc.}}$$

L'écart absolu maximal est 0,456 et l'écart moyen 0,186 unités logarithmiques.

L'écart maximal représente $0,08.\rho^*$, c'est-à-dire la moitié exactement des écarts couramment admis [68 f].



3) Si on porte les valeurs de

$$Y = \log k_{\text{mes.}} - \delta \cdot \Sigma E_s,$$

en fonction de $X = \Sigma \sigma^*$ on obtient des points bien alignés par rapport à la droite théorique (fig. 15)

$$Y = (\log k_0)_{\text{calc.}} + \rho^* \cdot X.$$

Les déviations verticales sont égales à $\Delta \log k$.

En conclusion, l'équation (2) obtenue peut être considérée comme mathématiquement satisfaisante, surtout si on tient compte du fait qu'il s'agissait d'une première tentative de corrélation du type Ingold-Taft faisant intervenir 4 substituants variables simultanément.

Les substituants alcoyles considérés varient dans de larges limites (méthyle à *néo*-pentyle); il en est de même pour le degré de substitution des 22 oléfines (0 à 4), ce qui entraîne une variation de k_2 de 6 puissances de 10. L'écart moyen obtenu est 0,186 unités logarithmiques ⁽⁸⁾.

Le résultat obtenu justifie nos hypothèses de travail, en particulier l'absence d'effet d'hyperconjugaison dans l'addition électrophile du brome, et une additivité partielle des effets stériques des substituants, ce qui n'était pas prévisible *a priori*.

C. Conclusions sur l'intérêt et les limites des relations d'énergie libre, ainsi que sur les possibilités du Concentrostat.

L'éventail des mesures cinétiques qu'il est possible d'effectuer avec le Concentrostat, tel que nous l'avons amélioré, nous a permis d'obtenir une corrélation du type Ingold-Taft couvrant l'ensemble des constantes de vitesse d'addition, en solution, du brome sur les oléfines aliphatiques. Nous allons montrer qu'on peut également relier nos constantes de bromation avec les constantes de vitesse d'autres réactions d'addition sur la double liaison éthylénique et définir ainsi une échelle de réactivité électrophile.

D'autre part la précision de nos mesures étant supérieure à celle des relations linéaires d'énergie libre, nous pouvons étudier certains effets structuraux dont ces relations ne peuvent tenir compte.

⁽⁸⁾ Un premier essai [81] portant sur treize oléfines nous avait donné sensiblement les mêmes valeurs pour $\log k_0$, ρ^* et δ avec un écart moyen de 0,113 unités logarithmiques.

1) *Relations linéaires d'énergie libre.*

Les relations du type Ingold-Taft étant très générales, il doit être possible, avec les mêmes paramètres, de représenter également les vitesses d'addition d'autres réactifs sur des doubles liaisons.

Mais si on désire simplement comparer ces différentes réactions entre elles, il est plus simple de comparer leurs énergies libres d'activation, ou ce qui revient au même, les logarithmes des constantes de vitesse.

Seules les réactions électrophiles obéissent aux mêmes lois que la bromation, et nous devons éliminer dès maintenant les réactions radicalaires.

Nous nous sommes limités aux réactions suivantes, bien que certains auteurs aient également envisagé d'autres additions [65] que nous examinons actuellement.

Réactions envisagées dans ce travail.

— Addition du brome, selon C. K. Ingold [39] (dans le chlorure de méthylène).

— Addition de l'acide peracétique, par J. Boeseken, J. Stuurman et C. J. A. Hanegraaf [51, 66] (dans l'acide acétique).

— Addition du dibromocarbène, par P. S. Skell et coll. [82] (dans le *t*-butanol).

— Addition du dichlorocarbène, par W. von E. Doering et W. A. Henderson [60] (dans le *t*-butanol).

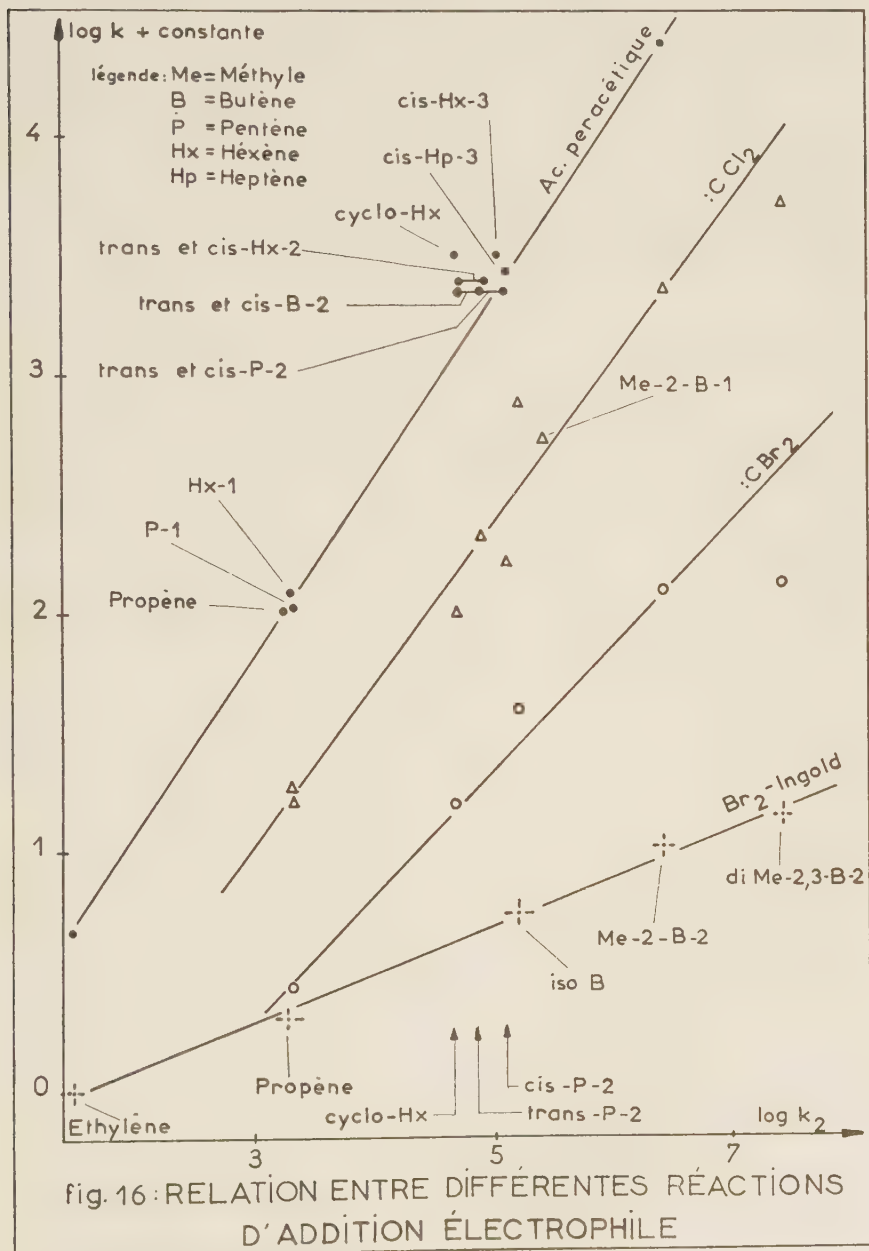
Pour comparer les variations d'énergie libre d'activation, nous portons pour chaque oléfine aliphatique $\log k$ d'une de ces réactions en fonction de $\log k_2$ de l'addition du brome mesurée par notre méthode du Concentrostat (fig. 16).

Les relations entre ces valeurs sont très sensiblement linéaires. Les points aberrants montrent que les substituants de la double liaison ont des influences différentes dans les deux réactions, ce qui ne peut surprendre, étant donné la diversité des réactions considérées.

La très bonne relation linéaire obtenue avec les constantes de vitesse relative de C. K. Ingold permet de vérifier que les influences des substituants sont exactement les mêmes dans les deux séries de bromation et permet de rattacher une échelle à l'autre.

Nous pouvons constater également que les pentes de toutes ces relations linéaires sont inférieures à 1. La plus forte pente est obtenue pour l'addition de l'acide peracétique qui est précisément la seule réaction pour laquelle on a obtenu les constantes de vitesse par une

méthode directe, et non pas par une méthode compétitive. On retrouve le rétrécissement apparent de l'éventail des réactivités déjà constaté (voir p. 57) pour les mesures compétitives.



Ces variations de sélectivité sont également mises en évidence dans le tableau XIII où sont portées quelques valeurs de constantes relatives déterminées par rapport à l'éthylène (composé le moins réactif) et par rapport à l'isobutène (seul composé commun à toutes les réactions). Les différences sont extrêmement nettes.

Les relations $\log k - \log k$ permettent de rattacher une réaction à une autre, de prévoir certaines constantes de vitesse et de différencier deux oléfines. Si on cherche à définir une « échelle de réactivité électrophile de la double liaison », il y a intérêt à choisir la réaction pour laquelle les vitesses relatives sont très différenciées. Ceci est le cas de la bromation dans nos conditions expérimentales.

TABLEAU XIII

Vitesses relatives dans différentes réactions d'addition électrophile.

Oléfine (Me = méthyl) (B = butène)	Br ₂ nos mes.	Br ₂ Ingold ⁽³⁹⁾	CH ₃ — CO ₃ H	CBr ₂	CCl ₂
Éthylène	1	1	1		
Iso-B.	5 400	5,5	500		
Me-2-B-2	91 000	10,4	5 400		
di-Me-2,3-B-2	925 000	14			
Iso-B.	1	1	1	1	1
Me-2-B-2	16,8	1,9	11,1	3,2	2,8
di-Me-2,3-B-2	170	2,5		3,5	6,5

2) *Limites des relations d'énergie libre et possibilités supplémentaires du Concentrostat.*

Nous avons vu d'une part que la différence de réactivité entre un isomère *cis* et un isomère *trans*-disubstitué (« effet *cis-trans* ») est due à un accroissement des effets stériques dans l'isomère *trans*, et d'autre part que les oléfines disubstituées dissymétriques sont plus réactives (« effet *iso* ») que les composés symétriques à cause d'une répartition différente des effets inducteurs des deux substituants. L'ordre de grandeur de ces différences de réactivité est d'environ 0,200 (*cis-trans*) et 0,320 (*cis-iso*) unités logarithmiques par rapport à l'isomère *cis*, donc bien supérieur aux imprécisions de nos mesures ($\pm 0,010$ sur chaque valeur).

Dans la corrélation précédente du type Ingold-Taft, seules les oléfines *cis*-disubstituées ont été prises en considération. L'écart moyen entre la corrélation et les valeurs expérimentales est de 0,186 unités logarithmiques, c'est-à-dire à peine plus petit que les valeurs ci-dessus. Il est donc inutile d'envisager d'inclure les oléfines *trans* et *iso*-disubstituées dans la même corrélation en ajoutant un incrément supplémentaire (stérique pour les *trans* et polaire pour les *iso*).

Par ailleurs nous avons exclu de cette corrélation les composés ayant plusieurs substituants autres que l'hydrogène, le méthyle et l'éthyle. Or, l'exaltation des effets stériques devient alors très importante. L'étude envisagée de composés très encombrés nous fournira des résultats certainement très intéressants, ainsi d'ailleurs que celle d'isomères géométriques à radicaux ramifiés.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Le but de ce travail étant d'étudier l'influence de la structure d'une oléfine sur sa vitesse de bromation électrophile, il a été nécessaire de mettre d'abord au point un appareil permettant la mesure des vitesses des composés très réactifs, tels que le tétraméthyléthylène. Aussi dans la première partie avons nous indiqué les améliorations apportées d'une part à l'appareil mis au point au laboratoire, le Concentrostat, et d'autre part à la méthode expérimentale. Le domaine de mesure des constantes de vitesse du second ordre est ainsi passé de $30 \cdot 10^5$ pour l'appareil original à $30 \cdot 10^8$ l mole⁻¹ mn⁻¹ pour l'appareil actuel. La précision est de $\pm 2 \%$ jusqu'à $3 \cdot 10^5$ et tombe à $\pm 10 \%$ vers $3 \cdot 10^7$ l mole⁻¹ mn⁻¹. Les améliorations apportées ont entraîné parallèlement une diminution de la quantité d'oléfine nécessaire à une étude cinétique (1 μ g à 1 mg pour des masses moléculaires inférieures à 100).

Ces résultats sont dus en partie aux progrès réalisés dans la détermination des concentrations en brome (10^{-4} à 10^{-7} mole l⁻¹).

La loi cinétique est ainsi du premier ordre et les constantes mesurées avec le Concentrostat varient de 10^{-2} à 10 mn⁻¹. Pour les valeurs les plus fortes des constantes k_1 , seul un enregistrement cinématographique des phénomènes a permis une étude correcte.

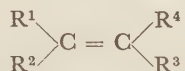
Dans la seconde partie de cet exposé, nous avons précisé comment la plupart des hydrocarbures commerciaux ont pu être purifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Pour cela, nous avons construit il y a plusieurs années, un appareil préparatif contenant des colonnes de chromatographie de 14 mm de diamètre intérieur et d'une efficacité encore satisfaisante à l'heure actuelle.

La pureté des produits obtenus par cette méthode est supérieure à 99,8 % dans la grande majorité des cas, et ne descend jamais au-dessous de 99,4 %.

Dans la dernière partie, l'ensemble des résultats obtenus sur trente-et-une oléfines aliphatiques, dans les mêmes conditions opératoires (méthanol + 0,2 mole l⁻¹ NaBr à 25°), est discuté du point de vue de l'influence de la structure sur la réactivité.

1) L'étude de l'action du nombre de substituants alcoyles, de leur nature et de leur position relative sur les deux carbones doublement liés, permet de séparer leurs différents effets, l'effet inducteur



et l'effet stérique. Il semble démontré que l'hyperconjugaison n'a qu'un rôle extrêmement faible.

L'interprétation des données cinétiques a permis de distinguer dans l'effet stérique global un effet stérique propre à chaque substituant auquel s'ajoutent dans certains cas deux effets supplémentaires. Le premier est dû à l'interaction de deux radicaux alcoyles entre eux, surtout si l'un d'eux est encombrant, l'autre est lié à la position relative des substituants, pouvant gêner plus ou moins l'approche du brome (isomères *cis* plus réactifs que les isomères *trans*).

2) Après avoir montré expérimentalement l'additivité, dans certaines limites, des effets polaires et stériques, nous avons pu la vérifier en reliant les constantes de vitesse globale par une équation du type Ingold-Taft qui fait intervenir les quatre substituants de la double liaison et permet une séparation quantitative des deux effets. La relation linéaire d'énergie libre suivante a été trouvée :

$$\log k = \log k_0 + \rho^* \cdot \Sigma \sigma^* + \delta \cdot \Sigma E_s$$

avec

$\log k_0 = 7,46$ correspond au tétraméthyléthylène,

$\rho^* = -5,43$ est la constante polaire de réaction,

$\delta = 0,95$ est la constante stérique de réaction,

$\Sigma \sigma^*$ est la somme des effets inducteurs des 4 substituants,

ΣE_s est la somme des effets stériques des 4 substituants.

Elle représente les constantes de vitesse des 22 oléfines aliphatiques qui portent un seul substituant encombrant ($\geq \text{C}_3\text{H}_7$) et qui sont isomères *cis*, lorsque plusieurs corps peuvent porter les mêmes substituants.

L'écart moyen entre les valeurs expérimentales et les valeurs recalculées par cette équation est de 0,19 unités logarithmiques.

Cette corrélation satisfaisante nous a permis de mettre en évidence l'additivité, dans certaines limites, des constantes stériques E_s de R. W. Taft.

3) En comparant les réactivités des oléfines dans différentes réactions d'addition électrophile, nous avons pu montrer enfin que :

a) les substituants y jouent des rôles très semblables,

b) les éventails de réactivité varient beaucoup d'une réaction à l'autre.

L'intérêt d'une échelle de réactivité très large est évident : celle que nous avons établie pour la réaction de bromation repose sur l'extrême sélectivité de cette réaction par rapport aux nombreuses autres additions électrophiles.

Si l'éventail des mesures possibles avec le Concentrostat a permis d'étudier les relations linéaires d'énergie libre dans toute la gamme de réactivité des oléfines, il faut remarquer que l'utilisation des données expérimentales permet des études plus fines encore des effets de structure. En particulier, la relation du type Ingold-Taft a une précision moindre que celle obtenue dans nos mesures et ne permet pas de différencier certains effets structuraux, tels que l'isométrie géométrique ou l'influence des interactions des groupes alcoyles, dans les oléfines disubstituées dissymétriques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Tables of chemical Kinetics, Homogeneous Reactions, *Circular of the Natinoal Bureau of Standards* 510, 1951, et *Supplément* 1, 1956, édités par United States Department of Commerce, Washington (U.S.A.).
- [2] P. W. ROBERTSON, J. K. HEYES et B. E. SWEDLUNG, *J. chem. Soc.*, 1952, 1014.
- [3] J. R. ATKINSON et R. P. BELL, *J. chem. Soc.*, 1963, 3260.
- [4] P. D. BARTLETT et D. S. TARBELL, *J. amer. chem. Soc.*, 1936, **58**, 466.
- [5] J. E. DUBOIS et H. HERZOG, *Bull. Soc. chim.*, 1963, 57.
- [6] J. GUILLO, *Thèse de 3^e cycle, Paris*, 1963.
- [7] N. P. KANYAEV, *Zh. fiz. Khim.*, 1950, **24**, 154; *Zh. obshch. Khim.*, 1956, **26**, 2726 et 1959, **29**, 841.
- [8] K. NOZAKI et R. A. OGG, Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 697, 704, 709.
- [9] J. E. DUBOIS, *Chimie analytique et Analyse bromatologique*, 5^e série, Masson et Cie, Paris, 1957, p. 135.
- [10] W. WALISCH, *Ann. Uni. sarav., Sci.*, 1958, **7**, 289.
- [11] W. WALISCH et J. E. DUBOIS, *Chem. Ber.*, 1959, **92**, 1028.

- [12] J. E. DUBOIS et G. MOUVIER, *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **255**, 1104.
- [13] J. E. DUBOIS, G. MOUVIER et P. ALCAIS, *Bull. Soc. chim.*, 1960, 209.
- [14] J. E. DUBOIS, *Colloque Hahnenklee*, 1959; voir *Z. Elektrochem.*, 1960, **64**, 143.
- [15] J. E. DUBOIS et W. WALISCH, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 1161.
- [16] J. E. DUBOIS et W. WALISCH, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 1289.
- [17] R. J. MYERS et E. H. SWIFT, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 1047.
- [18] L. VELLUZ, *Substances naturelles de Synthèse*, 1^{re} édition, Masson et Cie, Paris, 1951, **1**, p. 103.
- [19] J. E. DUBOIS et M. ROPARS, à paraître.
- [20] A. PLOUSEAU, *D.E.S.*, Paris, 1961.
- [21] W. J. de WET et V. PRETORIUS, *Anal. Chem.*, 1960, **32**, 169, 1936.
- [22] A. R. JAMES et A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.*, 1952, **50**, 679.
- [23] E. R. ADLARD et B. T. WHITHAM, *Gas Chromatography 1958*, D. H. Desty éditeur, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1958, p. 366.
- [24] G. A. RATH, *Riechststoffe u. Aromen.*, 1960, **10**, 293.
- [25] F. H. POLLARD et C. J. HARDY, *Gas Chromatography*, D. H. Desty éditeur, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1957, p. 115.
- [26] E. P. ATKINSON et G. A. P. TUEY, *Gas Chromatography 1958*, D. H. Desty éditeur, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1958, p. 270.
- [27] H. S. KNIGHT, *Anal. Chem.*, 1958, **30**, 9.
- [28] J. C. GIDDINGS, *J. Chromatog.*, 1960, **3**, 520.
- [29] P. KRATZ, M. JACOBS et B. M. MITTNER, *Analyst*, 1959, **84**, 671.
- [30] A. VEHRLE et E. KOVATS, *J. Chromatog.*, 1960, **3**, 313.
- [31] R. TERANASHI, J. W. CORSE, J. C. DAY et W. G. JENNINGS, *J. Chromatog.*, 1962, **9**, 244.
- [32] R. K. STEVENS et J. D. MOLD, *J. Chromatog.*, 1963, **10**, 398.
- [33] M. E. BEDNAS et D. S. RUSSELL, *Canad. J. Chem.*, 1958, **36**, 1272.
- [34] E. GIL-AV, G. HERLING et J. SHABTAI, *J. Chromatog.*, 1958, **1**, 508.
- [35] G. CATALETTE, J. P. BEAUFILS, B. GRAS et J. E. GERMAIN, *Bull. Soc. chim.*, 1961, 786.
- [36] L. J. BELLAMY, *The infrared Spectra of complex Molecules*, 2^e édition, Methuen et Cie, Londres, 1960.
- [37] J. E. DUBOIS et A. SCHWARCZ, à paraître.
- [38] C. K. INGOLD et E. H. INGOLD, *J. chem. Soc.*, 1931, 2354.
- [39] S. V. ANANTAKRISHNAN et C. K. INGOLD, *J. chem. Soc.*, 1935, 1396.
- [40] D. A. EVANS, T. R. WATSON et P. W. ROBERTSON, *J. chem. Soc.*, 1950, 1624.
- [41] P. W. ROBERTSON, J. K. HEYES et B. E. SWEDLUNG, *J. chem. Soc.*, 1952, 1014.
- [42] P. B. D. de la MARE, R. A. SCOTT et P. W. ROBERTSON, *J. chem. Soc.*, 1945, 509.
- [43] J. R. ATKINSON et R. P. BELL, *J. chem. Soc.*, 1963, 3260.
- [44] B. E. SWEDLUNG et P. W. ROBERTSON, *J. chem. Soc.*, 1947, 630.
- [45] E. P. WHITE et P. W. ROBERTSON, *J. chem. Soc.*, 1939, 1509.
- [46] I. D. MORTON et P. W. ROBERTSON, *J. chem. Soc.*, 1945, 129.

- [47] J. R. SHELTON et L. H. LEE, *J. org. Chem.*, 1960, **25**, 428.
[48] N. W. HANSON et D. M. WILLIAMS, *J. chem. Soc.*, 1930, 1059.
[49] M. W. C. SMIT, *Rec. Trav. chim. PaysBas*, 1930, **49**, 686.
[50] J. STUURMAN, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1935, **38**, 450.
[51] J. BOESEKEN et J. STUURMAN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1937, **56**, 1034.
[52] B. M. LYNCH et K. H. PAUSACKER, *J. chem. Soc.*, 1955, 1525.
[53] H. C. BROWN et A. W. MOERIKOFER, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 3417.
[54] H. C. BROWN et A. W. MOERIKOFER, *J. amer. chem. Soc.*, 1963, **85**, 2063.
[55] G. L. CLOSS et G. M. SCHWARTZ, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 5729.
[56] P. S. SKELL et R. C. WOODWORTH, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4638.
[57] R. P. BUCKLEY et M. SWARC, *Proc. Roy. Soc.*, 1957, **A 240**, 396.
[58] A. P. STEFANI, L. HERK et M. SWARC, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 4732.
[59] R. J. CVETANOVIC, *Canad. J. Chem.*, 1960, **38**, 1678.
[60] W. von E. DOERING et W. A. HENDERSON, Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 5274.
[61] V. PRELOG et K. SCHENKER, *Helv. chim. Acta.*, 1952, **35**, 2044.
[62] V. PRELOG, K. SCHENKER et W. KUNG, *Helv. chim. Acta.*, 1953, **36**, 465.
[63] H. KOMAZAWA, A. P. STEFANI et M. SWARC, *J. amer. chem. Soc.*, 1963, **85**, 2043.
[64] B. FREMAUX, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1962.
[65] R. J. CVETANOVIC, *J. chem. Phys.*, 1959, **30**, 19.
[66] J. BOESEKEN et C. J. A. HANEGRAAF, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1942, **61**, 69.
[67] Y. K. WEI et R. J. CVETANOVIC, *Canad. J. Chem.*, 1963, **41**, 913.
[68] R. W. TAFT, Jr. dans *Steric Effects in organic Chemistry*, M. S. Newman édit., John Wiley, New York, 1956, chap. 13, a) p. 619; b) p. 598; c) p. 587; d) p. 644; e) p. 636; f) p. 621.
[69] L. P. HAMMETT, *Physical organic Chemistry*, Mc Graw Hill Book Co, New York, 1940.
[70] C. K. INGOLD, *J. chem. Soc.*, 1930, 1032.
[71] V. SCHWARZ et S. HERMANEK, *Tetrahedron Letters*, 1962, 809.
[72] P. E. PETERSON, *Tetrahedron Letters*, 1963, 181.
[73] P. B. D. de la MARE, *J. chem. Soc.*, 1960, 3823.
[74] R. W. TAFT, Jr., et M. M. KREEVOY, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 4011.
[75] Y. OGATA et I. TABUSHI, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 3444.
[76] Réf. (68), p. 608, Table IX, réaction n° 17.
[77] M. M. KREEVOY et R. W. TAFT, Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 5590.
[78] A. STREITWIESER, Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 4935.
[79] R. L. ANDERSON et T. A. BANCROFT, *Statistical Theory in Research*, Mc Graw Hill Book Co, New York, 1952, ch. 14.
[80] W. A. PAVELICH et R. W. TAFT, Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 4935.
[81] J. E. DUBOIS et G. MOUVIER, *Tetrahedron Letters*, 1963, n° 20, 1325.
[82] P. S. SKELL et A. Y. GARNER, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 5430.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

*Application des méthodes de perturbation et de relaxation
des équilibres chimiques.*

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 février 1964,

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.

ACHEVÉ D'IMPRIMER
SUR LES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE DURAND
A CHARTRES
EN MARS 1964

DÉPOT LÉGAL : 1^{er} TRIMESTRE 1964.
N^o 19.

Imprimé en France.

